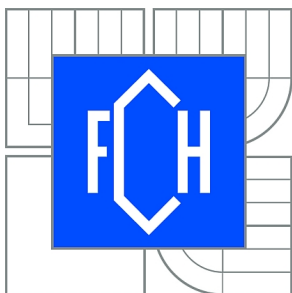


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ POTENCIÁLU TVORBY TRIHALOMETHANŮ K HODNOCENÍ ÚČINNOSTI ÚPRAVY POVRCHOVÉ VODY

APPLICATION OF TRIHALOMETHANE FORMATION POTENTIAL TO EVALUATION OF
DRINKING WATER TREATMENT EFFICIENCY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

BARBORA HALEŠOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0571/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Barbora Halešová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Využití potenciálu tvorby trihalomethanů k hodnocení účinnosti úpravy povrchové vody

Zadání bakalářské práce:

Zpracovat literární rešerši k využití potenciálu tvorby trihalomethanů (THM FP) jako ukazatele jakosti vody při úpravě povrchové vody.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Barbora Halešová
Student(ka)

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat literární rešerši k využití potenciálu tvorby trihalomethanů (THM FP) jako ukazatele jakosti vody při úpravě povrchové vody.

Bylo sledováno použití testu THM FP k hodnocení účinnosti běžných technologických metod úpravy přírodních vod se zvláštním zřetelem na vody se zvýšeným obsahem huminových látek. Pozornost byla zaměřena na srovnání THM FP s hodnotami běžně použitelných ukazatelů jakosti vody, tj. koncentrace rozpustného organického uhlíku (DOC), UV_{254} , $CHSK_{Mn}$ a $CHSK_{Cr}$.

Získané poznatky ukazují, že test THM FP umožňuje citlivě posoudit kvalitu vody z hlediska obsahu chemicky a biologicky snadno rozložitelných organických látek. Potenciál tvorby THM se ukázal jako cenný nástroj pro kvantifikaci nespecifických organických kontaminantů v upravované vodě, který může vhodně doplnit doposud používaná kritéria pro posuzování jakosti upravené vody.

ABSTRACT

The aim of bachelor thesis was to develop a literature search for the potential creation of trihalomethanes (THMs FP) as indicators of water quality in surface water treatment.

The THM FP test was monitored to evaluate the effectiveness of current technological methods of treatment of natural water with special consideration of water with increased content of humic substances. The attention was focused on comparison of the THM FP values with the normally applicable water quality parameters; it means the concentration of dissoluble organic carbon (DOC), UV_{254} , COD_{Mn} , COD_{Cr} .

The obtained evidence suggests that THM FP test allows sensitively assess water quality in term of content of chemically and biologically easily biodegradable organic substances. The potential of THM formation has been proved as a valuable tool for quantify non-specific organic contaminants in treated water, which can usefully complete previously used criteria for assessing quality of treated water.

KLÍČOVÁ SLOVA: potenciál tvorby trihalogenmethanů (THM FP), huminové látky, účinnost úpravy vody, jakost pitné vody

KEYWORDS: trihalomethane formation potential (THM FP), humic substances, drinking water treatment efficiency, drinking water quality

HALEŠOVÁ, B. *Využití potenciálu tvorby trihalomethanů k hodnocení účinnosti úpravy povrchové vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. XY s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto chci poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a hodnotné konzultace při zpracování bakalářské práce.

1	ÚVOD	7
2	ZDROJE PITNÉ VODY	8
2.1	Podzemní voda.....	8
2.2	Povrchová voda.....	8
2.2.1	Znečištění povrchové vody.....	9
2.2.2	Organické látky ve vodě	9
2.2.3	Huminové látky	10
2.2.3.1	Složení a vlastnosti huminových látek.....	10
2.2.3.2	Izolace huminových látek	11
3	ZÁKLADNÍ ZPŮSOBY ÚPRAVY VODY	12
3.1	Úprava vody čiření.....	13
3.2	Odstraňování organických látek z vody sorpcí	14
3.3	Další způsoby odstranění organických nečistot z vody	16
3.4	Dezinfekce vody	16
3.4.1	Základní faktory ovlivňující účinnost dezinfekce a oxidace	17
3.4.2	Dezinfekce chlorem a jeho sloučeninami	17
3.4.2.1	Vlastnosti chloru a jeho sloučenin	17
3.4.2.2	Chlorace vody	17
3.4.2.3	Účinky chloru a jeho sloučenin	19
3.4.3	Dezinfekce ozónem	21
3.5	Vedlejší produkty dezinfekce	21
3.5.1	Vedlejší produkty chlorace	22
3.5.2	Analýza THM v pitné vodě	23
3.6	Prevence vzniku vedlejších produktů dezinfekce	25
4	POTENCIÁL TVORBY TRIHALOGENMETHANŮ (THM FP)	26
4.1	Vývoj metody stanovení potenciálu tvorby THM	26
4.2	Simulační distribuční systém THM (SDS-THM)	27
4.3	Využití potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP)	28
4.4	Kinetika tvorby THM	33
5	ZÁVĚR.....	35
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	36
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	39
8	PŘÍLOHA	40

8.1	Vliv různých faktorů na potenciál tvorby THM (THM FP)	40
8.2	Předpokládaná struktura huminových látek.....	42

1 ÚVOD

Voda je důležitou složkou potřeb člověka. Její využití je nezbytnou součástí výživy člověka a k různým hygienickým účelům nebo její využití při výrobních a jiných lidských činnostech. Jejími zdroji jsou převážně vody povrchové a podzemní, přičemž v ČR tvoří velký podíl zdroje povrchové. Zajištění dostatečného množství pitné vody se stalo celosvětovým problémem a je potřeba řady opatření a přístupů, které by řešily také problematiku vhodných technologických zařízení a postupů úpravy vody, tak aby poskytovala kvalitní pitnou vodu vyhovující požadavkům zákona č. 258/2000 Sb., specifikovaných vyhláškou č. 252/2004 Sb., ve znění platných předpisů. [1]

Od roku 1974, kdy byly zjištěny jako vedlejší produkt při chloraci vody, trihalogenmethany a jejich zvýšená koncentrace v pitné vodě, došlo na celosvětové úrovni k řadě objevů a vývojových postupů při jejich stanovování, k jejich odstranění při úpravách surové vody, ale také k využití jejich potenciálu tvorby jako nástroj zkvalitňující úpravu vody.

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat literární rešerši k využití potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) jako ukazatele jakosti vody při úpravě povrchové vody. Porovnat současná postup hodnocení účinnosti na základě běžně používaných kritérií jakosti vody a metodikou stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP).

2 ZDROJE PITNÉ VODY

2.1 Podzemní voda

Podzemní vody představují tu část podpovrchových vod, které se vyskytují v různé hloubce pod zemským povrchem a patří k ní i voda pramenitá. Teplota podzemních vod v hloubce 10 m se ve střední Evropě pohybuje okolo 10° C. Teplota roste s hloubkou a to o 1°C na každých 30-35 m. Z hlediska toho ukazatele je využití podzemních vod nejvhodnější zdroj pitné vody. Podzemní vody ve srovnání s vodami povrchovými obsahují velice malou koncentraci organických látek, ale poměrně větší množství solí, které se v nich vyskytují při kontaktu s geologickým podložím. Jsou to převážně anorganické látky, z nichž se vyskytují z velké části ve formě kationtů (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Organické látky jsou při jejím průchodu půdním a horninovým prostředím mineralizovány, především činností mikroorganismů. Podzemní vody jsou vody bezkyslíkaté a bývají v ní obsaženy Fe a Mn a to v rozpustné formě jako ionty Fe^{2+} a Mn^{2+} . Často jsou zvýšené koncentrace těchto kovů spojeny se zvýšenou koncentrací CO_2 , které při použití vody k pitným účelům musí být odstraněny. Volný oxid uhličitý je obsažen téměř ve všech přírodních vodách, zejména v povrchových. Zvyšuje významně rozpustnost některých minerálů, především uhličitánů ($CaCO_3$, $MgCO_3$), ale i křemičitanů. [1]

2.2 Povrchová voda

Je voda, která se vyskytuje na zemském povrchu. Je to směs vod srážkových a podzemních. Dělí se na kontinentální (vodní toky, jezera, nádrže, rybníky) a mořskou. Povrchové vody jsou oproti podzemním více vystaveny antropogennímu vlivu. Jsou recipientem odpadních vod, které mohou, jako bodové zdroje znečištění, jejich složení výrazně ovlivnit. Významný je i vliv plošných zdrojů znečištění, jimiž jsou splachy z odvodňovaného povodí, především ze zemědělsky obdělávané půdy. Povrchové vody obsahují výrazně větší koncentraci organických látek, neboť jsou ovlivněny koloběhem látek a organismy, pro něž je voda životním prostředím. Z organických látek převažující v povrchových vodách látky huminového charakteru, které jsou výsledkem humifikačních procesů organické hmoty. [1]

V porovnání s podzemními vodami obsahují také vyšší koncentraci rozpuštěného kyslíku, nerozpuštěných látek, sloučenin dusíku a fosforu. Naopak obsahují menší koncentraci oxidu uhličitého, železa, manganu a mají menší celkovou hodnotu mineralizace. Teplota vody je na rozdíl od vod podzemních závislá na klimatických podmínkách. Hodnota pH se většinou pohybuje v slabě alkalické oblasti. Tekoucí povrchové vody se zařazují do 5 tříd podle ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“. Třídy jsou rozděleny podle mnoha ukazatelů. Z nich několik nejdůležitějších je uvedeno níže v tabulce: [1, 2, 3]

Tab. 1: *klasifikace jakosti povrchové vody.*

	I. třída	II. třída	III. třída	IV. třída	V. třída
voda ukazatel	neznečištěná	mírně znečištěná	znečištěná	silně znečištěná	velmi silně znečištěná
BSK ₅ [mg.l ⁻¹]	< 2	< 4	< 8	< 15	≥ 15
CHSK _{Cr} [mg.l ⁻¹]	< 15	< 25	< 45	< 60	≥ 60
N-NH ₄ [mg.l ⁻¹]	< 0,3	< 0,7	< 2	< 4	≥ 4
N-NO ₃ [mg.l ⁻¹]	< 3	< 6	< 10	< 13	≥ 13
P-celk. [mg.l ⁻¹]	< 0,05	< 0,15	< 0,4	< 1,0	≥ 1,0
saprobní index	<1,5	< 2,2	< 3,0	< 3,5	≥ 3,5

2.2.1 Znečištění povrchové vody

Povrchové vody jsou zdrojem pitné a užitkové vody a slouží pro rekreační účely, chov ryb aj. Povrchová voda má velmi zřídka takovou kvalitu, že je možné ji bez jakékoliv formy úpravy využít jako vodu pitnou. Ve většině případů je povrchová voda ovlivněna přírodními podmínkami nebo činností člověka. Současně jsou však recipientem splaškových a průmyslových odpadních vod. Vlivem nečistot se porušuje biologická rovnováha v recipientech a jejich schopnost samočištění. Hlavními znečišťujícími přírodními látkami v povrchových vodách jsou makromolekulární rozpuštěné organické látky a koloidní nebo hruběji dispergované nerozpustné látky (jíly, hlinitokřemičitany). [2, 3, 4]

Znečištění povrchových vod lze rozdělit na primární a sekundární.

2.2.2 Organické látky ve vodě

Organické látky ve vodě můžeme chápat jako primární znečištění povrchové vody, které je způsobené látkami přítomnými v odpadní vodě, popř. změnou některých vlastností a lze je dále dělit:

- znečištění inertními materiály, které jsou v mnoha případech přirozeným znečištěním tvořeným jemně dispergovanými anorganickými a organickými látkami či organismy, které se do vody dostávají především splachem a to převážně v období zvýšených srážek. (jíl, bentonit, kaolín, uhličitan vápenatý). Jejich přítomnost ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (barva). [3, 4]
- organickými látkami, které mohou být původu přírodního, např. huminové látky, nebo jsou tvořeny různými produkty lidské činnosti. Vzhledem k různorodosti organických látek se stanovuje ve vodách především jejich sumární koncentrace nebo koncentrace určité charakteristické skupiny těchto látek (tenzidy, fenoly, pesticidy, ropné produkty, detergenty). Většinou plavou na hladině a zabraňují přestupu kyslíku do vody. Množství organických znečišťujících látek ve vodě je nejčastěji stanovováno analytickou metodou chemické spotřeby kyslíku (CHSK).

- anorganickými látkami, které mohou zvyšovat solnost vody, korozivnost (NaCl , CaCl_2), dochází k sekundárnímu znečištění (PO_4^{3-} , NO_3^-), mění se pH vody (NH_3 , kyseliny), látky mohou být toxické (sloučeniny Hg, Pb, As, Se, Cd, Cu, Cr atd.)
- bakteriální znečištění - zvýšený přísun mikroorganismů (řas, bakterií, virů)
- tepelné, které je způsobené vypouštěním horké vody, která způsobuje snížení obsahu kyslíku a urychlení rozkladu organických látek.
- radioaktivní znečištění [4, 5]

Sekundární znečištění je způsobeno nadměrným rozvojem organismů vyvolaný přísunem vhodných látek. Nejznámějším příkladem je eutrofizace vodních nádrží (zarůstání řasami, sinicemi a rozsivkami). Po odumření dochází k jejich rozkladu a ke znečištění vody. [5]

2.2.3 Huminové látky

Jsou to přírodní látky, které se vyznačují svým velkým obsahem organického uhlíku v povrchových vodách. Přírodní látky můžeme také nazvat termínem přírodní organické hmoty (NOM), které se skládají z různých organických molekul běžně se vyskytující v povrchových vodách. Přibližně 60 % dodávané pitné vody v ČR je zajištěno úpravou povrchových zdrojů, přičemž většinou se jedná o huminové vody s malým obsahem Ca^{2+} , Mg^{2+} a HCO_3^- . [6, 7]

2.2.3.1 Složení a vlastnosti huminových látek

Huminové látky bereme jako hlavní prekursory vedlejších produktů dezinfekce (DBP). Vyskytují se v kaustobiolitech (rašelině, hnědé uhlí a lignitu) a v půdě z organických látek rostlinného i živočišného původu takzvanými humifikačními pochody za účasti půdních mikroorganismů a posléze jsou vyplavovány do povrchových vod. Jejich struktura je velmi rozmanitá a její vlastnosti se mění podle původu, naleziště, ale i doby odběru vzorku, neboť huminové látky se chovají jako živý organismus a za vhodných podmínek mění svou strukturu. Tento cyklus přeměny struktury je významnou součástí půdotvorných procesů. Dávají vodě žluté až žlutohnědé zbarvení a mohou být i příčinou zápachu či příchuti vody. [1, 4, 7]

Po stránce chemické jsou to především komplexní, polydisperzní, vysokomolekulární cyklické sloučeniny aromatického charakteru, s vysokými molekulovými hmotnostmi pohybujícími se v rozsahu od několika stovek až do desítek tisíců. Vyznačují se vysokou komplexační schopností vůči kovům, organickým látkám a nízkou bioreaktivitou. Huminové látky obsahují (huminové a fulvinové kyseliny), hydrofilní kyseliny, karbonylové kyseliny, aminokyseliny, sacharidy a uhlovodíky v přibližném poměru 50, 30, 6, 3, 10 a 1 %. Ve vysoce zbarvených vodách se může vyskytovat 50 až 90% huminových látek. Kromě huminových látek mohou při chloraci rovněž poskytovat vedlejší produkty i řasy a jejich metabolity. Při ověřovacích pokusech však bylo zjištěno, že tvorba vedlejších produktů je ve srovnání s huminovými látkami daleko nižší. Experimentálně bylo potvrzeno, že díky fulvinovým kyselinám vzniká o 60 % více těchto sloučenin než díky huminovým kyselinám. [5, 7]

Obsahující funkční skupiny – COOH , fenolické – OH , které určují jejich kyselý charakter a jsou příčinou výměnné kapacity huminových látek pro různé kationty. Zároveň jsou tyto funkční skupiny spolu s methoxylovými skupinami příčinou slabého polárního charakteru těchto látek. Chinoidní struktury spolu s hydroxylovými skupinami jsou pak důvodem jejich

oxidačně – redukčních vlastností. Ve vodném prostředí tvoří hydrofilní micelární koloidy, nesoucí záporný náboj, biologicky značně rezistentní, ale rozložitelné působením oxidačních látek (chloru, ozónu). Podle jejich vlastností je lze rozdělit na:

- humusové kyseliny (humínové kyseliny a fulvokyseliny)
- huminy

Huminy jsou díky jejich nerozpustnosti ve vodách nevýznamné. Humínové kyseliny a fulvokyseliny se liší vzhledem k jejich rozpustnostem v kyselinách a zásadách. [1, 4, 5, 8]

Elementární složení humínových kyselin a fulvínových kyselin v procentech. [2]

Tab. 2: *Elementární složení humínových kyselin a fulvínových kyselin v procentech.*

	C	H	O	N
Humínové kyseliny	52 – 62	2,5 – 5,8	30 – 39	2,6 – 5,1
Fulvínové kyseliny	43 – 52	3,3 – 6,0	42 – 51	1,0 – 6,0

2.2.3.2 Izolace humínových látek

Humínové látky se vyskytují ve velmi malých koncentracích, proto tyto látky nelze zkoumat přímo. Existuje řada separačních metod, které mohou být použity pro izolaci humínových látek, jako je iontová výměna, srážení pomocí kovových iontů, kapalinová chromatografie, adsorpce na různých sorbentech. [5]

První izolace humínových látek, při které byla použita pryskyřice typu XAD (od XAD – 1 do XAD – 8) lišící se typem matrice (polymer styren – divinylbenzen, nebo alifatická matrice kyseliny methylokrylové) byla použita v roce 1969 (J. P. Riley a D. Taylor). Všechny typy XAD pryskyřic jsou makroporézní a neutrální, liší se velikostí povrchu, pórů, hustotou a polaritou, což ovlivňuje chování humínových látek při izolaci. Zjistilo se, že pro nejlepší a neúčinnější izolaci se prokázal typ pryskyřice XAD – 8, který z vody získal až 95% obsažených humínových látek. [5]

Začala se používat také adsorpční chromatografie, které slouží k oddělení nehumínových látek od humínových., které se adsorbovaly na pryskyřici typu XAD a posléze byly zakoncentrovány. Tento princip metody využívá hydrofóbní chování: nepolární část molekul humínových látek se váže a sorbuje na pryskyřici, polární funkční skupina (karboxylová a hydroxylová) jsou unášeny mobilní fází a napomáhají desorpci molekul humínových látek. K izolaci byly rovněž využity i membrány, převážně ultrafiltrační, která již dnes svým způsobem nahradila metodu izolace pomocí XAD – pryskyřice. [5]

Dále se prokázala účinná izolace humínových látek metodou frakcionace, která slouží k poznání složitého komplexu organických sloučenin, jejichž poznání vyžaduje alespoň rozdělení do skupin zahrnující frakce s určitými, společnými vlastnostmi. Nejčastější frakcionací je gelová chromatografie, při níž se látka rozděluje teoreticky podle velikosti molekulové hmotnosti. U gelové chromatografie se používá k adsorpci hydrofilní gel Sephadex a dochází především k adsorpci fulvokyselin. Bylo prokázáno, že látky aromatické,

heterocyklické a fenolické taky silně adsorbují na gelu Sephadex G. Pomocí metody adsorpční chromatografie na XAD mohou být huminové látky separovány na frakce lišící se aciditou. Zároveň jsou však rozdělovány podle jejich obsahu fenolických skupin, jejichž obsah v molekulách huminových látek se zvyšuje s klesajícím obsahem huminových látek. [5]

Mnoho autorů [9], [10], [11], [12] ve svých pracích a studiích použilo tyto metody k zjištění změn a k lepší charakterizaci přírodní organické hmoty (NOM), ke zjištění obsahu huminových látek, k novému hodnocení a ovlivnění některých chemicky funkčních skupin na potenciál tvorby trihalogenmethanů (THM FP) a k pochopení chemické struktury a složení NOM, které významně ovlivňují schopnost reakce s chlorem za vzniku trihalogenmethanů.

3 ZÁKLADNÍ ZPŮSOBY ÚPRAVY VODY

Cílem úpravy vody je dosažení, takové kvality, která splňuje požadavky na kvalitu vody z hlediska jejího dalšího použití. Kvalita vody musí být na úrovni vyhovující požadavkům zákona č. 258/2000 Sb., specifikovaných vyhláškou č. 252/2004 Sb. Jak už bylo zmíněno, povrchové vody obsahují větší koncentraci organických látek, které jsou zdrojem pro množení bakterií. Kvalita je také ovlivněna odpadními vodami. Hlavní složkou znečištění jsou huminové látky koloidních velikostí. Volba technologie úpravy je zejména závislá na vlastnostech surové vody. Tyto vlastnosti se u povrchových zdrojů mění v průběhu roku. Podle charakteru a koncentrace látek obsažených ve vodě je třeba volit postup úpravy. Hrubě disperzní látky, je možno odstranit z vody pouhou sedimentací, jemnější suspenze sedimentací a filtrací a velmi jemné suspenze čířením. Rozpuštěné látky se z vody odstraňují sorpcí, oxidací a výměnnou iontu. Těchto šest procesů: číření, sedimentace, filtrace, sorpce, oxidace a aerace patří mezi základní obecné technologické procesy při úpravě povrchové vody na vodu pitnou. [1, 3]

Následná tabulka ukazuje různé způsoby úpravy vody v závislosti na povaze nečistot:

Tab. 4: *Různé způsoby úpravy vody v závislosti na povaze nečistot.*

Charakter úpravy	Povaha nečistot	Postup
Mechanické postupy	suspendované látky	sedimentace flotace filtrace
Chemické Fyzikálně – chemické Biologické postupy	koloidní látky	vločkování srážení
	rozpuštěné anorganické látky	výměna iontů adsorpce
	rozpuštěné organické látky	oxidace biologické postupy

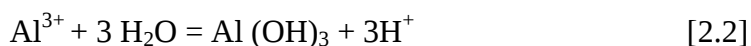
3.1 Úprava vody čiření

je proces, který se skládá ze tří dějů, které na sebe časově navazují, a to:

- koagulace, která rozruší koloidní částice vody přidáním koagulantu
- flokulace, která shlukuje destabilizovaných koloidní částice do větších agregátů, až se vytvoří vločkový mrak
- čiření, které separuje vločky od vyčištěné vody.

Při čiření jsou z vody odstraňovány především jemné suspenze a koloidní částice, které způsobují zákal a barvu vody a nelze je odstranit usazováním nebo filtrací. Proces je založen na tom, že koloidní částice vykonávají tzv. Brownův pohyb, kdy se částice pohybují různými směry a přitom se částice přibližují a vytváří tak podmínky pro jejich spojení. Částice na sebe působí buď přitažlivými van der Waalsovými silami anebo odpudivou elektrostatickou silou částic nabitých stejným elektrickým nábojem. [1]

Po chemické stránce je proces čiření založen na dávkování soli trojmocného železa nebo hliníku do vody, při čemž hydrolýzou vznikají příslušné nerozpustné hydroxidy podle rovnice: [1]



Hydrolýzou uvolněné vodíkové kationty reagují s HCO_3^- obsaženými ve vodě:



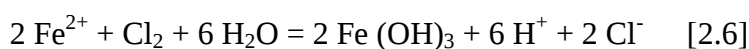
Hydrolýzou solí železa (hliníku) dochází ke snížení hodnoty pH. Čím větší je dávka čířidla, tím více iontů H^+ vznikne a tím větší bude koncentrace HCO_3^- . Pokud bude koncentrace HCO_3^- příliš nízká, použijeme k neutralizaci uvolněných iontů H^+ hydroxid vápenatý:



Hydroxid vápenatý také váže CO_2 vzniklý dle rovnice:



Reakcemi [2.4] a [2.5] zvyšuje koncentraci Ca ve vodě. K zabránění tvrdosti vody použijeme místo $Ca(OH)_2$ buď $NaOH$ nebo Na_2CO_3 . Při použití železnaté soli vzniká $Fe(OH)_2$, který není stálý a oxiduje s rozpuštěným kyslíkem ve vodě za vzniku hydroxidu železitého. Oxidace se silnějšími oxidačními látky, např. chloru, probíhá snadněji. V tomto případě se chlor nazývá technologický a oxidace chlorem probíhá takto:



Vzhledem k tomu, že při dávkování chloru do vody, která obsahovala ještě poměrně vysoké koncentrace organických látek, vznikalo velké množství chlorovaných derivátů (THM). Z toho důvodu se od tohoto technologického postupu postupně ustupovalo. [13]

Mnohdy jsou chemickou analýzou obtížně postihnutečné senzorké vlastnosti vody. Některé látky, převážně ve stopových koncentracích, ovlivňují senzorké vlastnosti vody, jako jsou barva, chuť, pach velice nepříznivě. Dále mohou být ve vodě přítomny ve stopových množstvích i látky z hygienického hlediska závadné (mutagenní, karcinogenní), které mohou způsobovat také senzorké závady. Nejsou často koagulačně odstraněny nebo odstraněny nedostatečně. Proto se k úpravě pitné vody používají metody, kterými jsou tyto látky z vody eliminovány. Lze je rozdělit na metody oxidační a adsorpční. [1]

3.2 Odstraňování organických látek z vody sorpcí

Adsorpce je jev, ke kterému dochází na mezifázovém rozhraní. V daném případě vodného prostředí se některé látky obsažené ve vodě hromadí na povrchu pevné fáze adsorbentu. Příčiny adsorpce jsou mezimolekulární síly, chemická vazba mezi adsorbentem a adsorbátem, přitažlivost částic elektrickými silami v důsledku jejich opačného náboje. Mezi látkou v roztoku a jejím adsorbovaným množstvím se po určité době vytvoří dynamická rovnováha. Důležitou vlastností sorbentu je specifický povrch, což je plocha, připadající na hmotnostní jednotku sorbentu [$m^2 \cdot g^{-1}$] a samozřejmě také jeho složení. Rozlišují se sorbenty polární, které

obsahují disociovatelné skupiny a které dávají povrchu elektrický náboj a nepolární sorbenty, které neobsahují náboje, ale při adsorpci se u nich uplatňuje jejich povrch a síly van der Waalsovy.

Sorbenty se využívají pro odstranění:

1. senzoricky závadných látek, které zhoršují chuť a pach
2. hygienicky závadných stopových látek
3. odstranění přebytečného chloru [13]

Nejrozšířenější použití mají tyto sorpční materiály:

- zrněné aktivní uhlí
- práškové aktivní uhlí
- sorpční hmoty na bázi ionexů
- ostatní sorpční materiály (křemelina aj.)

Z provozního hlediska je také rozhodujícím faktorem účinnost sorpce, životnost adsorbentu. Při sorpci se odstraňují z vody totiž neodbouratelné i biodegradabilní organické látky. Tyto látky podléhají biochemickému rozkladu a přitom je rozhodující nejen rychlost sorpce, ale i rychlost rozkladu. Životnost sorbentu je nejdelší tehdy, kdy rychlost sorpce biodegradabilních látek bude rovna rychlosti jejich odbourávání. Při nižší rychlosti odbourávání ve srovnání se sorpcí, se životnost sorbentu zkracuje. Při vyšší rychlosti odbourávání ve srovnání se sorpcí a řídicím dějem sorpce životnost sorbentu dosahuje opět maxima. Kvantitativně ji vyjadřuje adsorpční izoterma, což je závislost specifické adsorpce na koncentraci adsorbátu v roztoku c_r [mg.l⁻¹]. Specifická adsorpce a_s [mg.g⁻¹] je adsorbované množství adsorbátu na jednotce hmotnosti adsorbentu. Kromě charakteru adsorbentu a adsorptivu závisí adsorbované množství také na teplotě. V mnoha případech lze adsorpci popsat Freudlichovou rovnicí adsorpční izotermy ve tvaru:

$$A = k \cdot c_r^{1/n} \quad [2.7]$$

kde A je adsorbované množství, c_r – rovnovážná koncentrace adsorptivu, k, n – konstanty závislé na povaze adsorbentu a adsorptiva. U Freundlichova rovnice izotermy vystihuje situaci, kdy adsorbované množství stále vzrůstá s rostoucí koncentrací adsorptivu. Při adsorpci některých látek, kdy se povrch nasycuje již jen jedinou adsorbovanou vrstvou, Freundlichova rovnice nesouhlasí s experimenty. V takovém případě bývá vhodnější použití rovnice Langmuirovy :

$$A = A_{\max} \cdot \frac{bc_r}{1 + bc_r} \quad [2.8]$$

kde A je adsorbované množství, $A_{\max}$ – maximální adsorbované množství, b – konstanta, c_r – rovnovážná konstanta. [6]

3.3 Další způsoby odstranění organických nečistot z vody

Z dalších způsobů odstraňování organických nečistot se nejčastěji používá:

Pomalá filtrace – je to proces, při němž se uplatňuje vedle filtračních účinků především účinek biologické náplně. Jedná se o proces biologický, podmíněný činností aerobních mikroorganismů, které na filtrační pískové náplni vytvořily biologickou blánu, působící i jako filtrační prostředí. Na biologickou blánu se adsorbují především koloidní a suspendované látky. Substrátem mikroorganismů je organická hmota, která je tímto procesem mineralizována. [1]

Preozonizace – oxidace organických látek přítomných ve vodě působením ozónu. Jde o první (předřazený) stupeň procesu úpravy vody.

Provzdušnění – metoda vhodná k odstranění těkavých a páchnoucích látek z vody.

Amy et al. [14] a P. C. Chiang [15] uvádí ve svých studiích, že ozonizace před chlorováním může snížit potenciál tvorby THM a HAA. V pre-ozonizačním procesu byl ozón přidán do zdroje vody před koagulací. Role ozónu působila jako oxidant a někdy jako podpora koagulantu. V po-ozonizačním procesu byl ozón přidán po filtraci před chlorováním vody nebo adsorpci na bázi aktivního uhlíku. To mělo za následek přeměnu látek a zlepšení absorpční kapacity granulovaného aktivního uhlíku (GAC). Ozonizace přeměnila velké molekuly přírodního organického materiálu na menší, a zvýšila se biologická rozložitelnost organických látek. Přeměna těžko tavitelných NOM do biologicky odbouratelného organického uhlíku (BDOC), u kterého je známo, že efektivně může prodloužit životnost GAC, protože BDOC může být biologicky rozložen na povrchu sorbentu aktivního uhlí pomocí bakterií.

3.4 Dezinfekce vody

I když je přírodní voda upravena procesem čiření, mohou vody obsahovat choroboplodné organismy a nelze je tedy považovat za bezpečně hygienicky nezávadné. Proto je nutné k pitným účelům veškeré organismy v ní přítomné (bakterie, viry, prvoky) usmrtit. Dezinfekční účinek má u oxidovadel úzkou vazbu na jejich oxidační účinek, o němž dává informaci velikost oxidačně – redukčních potenciálů. Metody dezinfekce lze rozdělit na působení:

- a) látek silně oxidačních a současně baktericidních
- b) látek s oligodynamickým účinkem
- c) fyzikálního účinku

Při dezinfekci se požaduje maximální odstranění organických látek při předchozí úpravě pitné vody, protože přítomnost organických látek, snižuje schopnost účinku dezinfekce z důvodu tvorby nežádoucích látek. [1, 13]

3.4.1 Základní faktory ovlivňující účinnost dezinfekce a oxidace

Účinnost dezinfekce závisí na celé řadě faktorů, především pak na charakteru a koncentraci anorganických a organických látek přítomných ve vodě na druhu a počtu organismů, bakterií a virů a jejich odolnosti vůči dezinfekčním prostředkům a přirozeně na druhu a dávce dezinfekčních či oxidačních činidel a na teplotě vody. Obvykle účinnost dezinfekce vzrůstá s rostoucí dávkou a obsahem zbytkového činidla ve vodě a s rostoucí dobou působení. Podmínkou účinné dezinfekce je optimální průběh všech předřazených procesů, tedy koagulace a adsorpce na aktivním uhlí. Z technologického hlediska je rozhodující spotřeba oxidačního činidla a rychlost jeho spotřeby, respektive závislost koncentrace činidla na jeho dávce a čase. [6]

3.4.2 Dezinfekce chlorem a jeho sloučeninami

3.4.2.1 Vlastnosti chloru a jeho sloučenin

Chlor je za normálních podmínek žlutozelený, dusivý plyn silně porušující sliznici dýchacích orgánů. Jeho hustota je 2,5krát větší než hustota vzduchu. Bod varu je za normálního tlaku – 34,1 °C, bod tuhnutí – 101,5 °C. Tlak chloru v uzavřené nádobě se zvyšuje s teplotou a je: 0,101 MPa při – 34,1 °C, 0,369 MPa při 0 °C a 0,665 MPa při 20 °C. Dodává se v ocelových lahvích (40 – 80 kg) nebo barelech (500 – 600 kg). Ve vodě je chlor poměrně dobře rozpustný, a to v závislosti na teplotě (při 0,101 MPa):

teplota °C	10	20	30
rozpustnost g.l ⁻¹	9,65	7,3	5,8

Chlor má výhodu především svou nízkou cenou, relativní stálostí ve vodných tocích, dostupností a jednoduchostí dávkovacích zařízení. Ovšem má i řadu nevýhod. Hlavní nevýhodou chloru je ta, že chlor působí na organické látky a bakterie nejen oxidačně, ale i chloračně. Při chloračním působení vznikají některé chlorované látky (trihalogenmethany), ale i směs dalších chlorderivátů. Chlor také působí chloračně na polyfenolické nebo fenolické látky. Tyto látky se vyskytují ve vodě, protože jsou častým metabolickým produktem řas nebo bakterií. Chlor-fenoly jsou jedny z nejsilnějších páchnoucích látek. [3, 13]

3.4.2.2 Chlorace vody

Významnou veličinou je spotřeba chloru, což je množství chloru nezbytné k dosažení požadovaného přebytku aktivního chloru po určité době kontaktu chloru s vodou. Pokud použijeme k hygienickému zabezpečení vody chlorované přípravky, pak je doporučeno dle Vyhlášky č.252/2004 Sb., aby jako mezní hodnota pro volný chlor v pitné vodě byla 0,3 mg.l⁻¹ a pro celkový aktivní chlor (včetně vázaného) 0,4 mg.l⁻¹. Nad těmito koncentracemi vyvolává chlor nepříznivé pachové vjemy. Minimální koncentrace chloru není pro pitnou vodu stanovena, čímž se tato vyhláška liší oproti dříve platné normě, v níž byla stanovena minimální koncentrace 0,05 mg.l⁻¹. [1]

Ve vodě chlor hydrolyzuje podle rovnice:



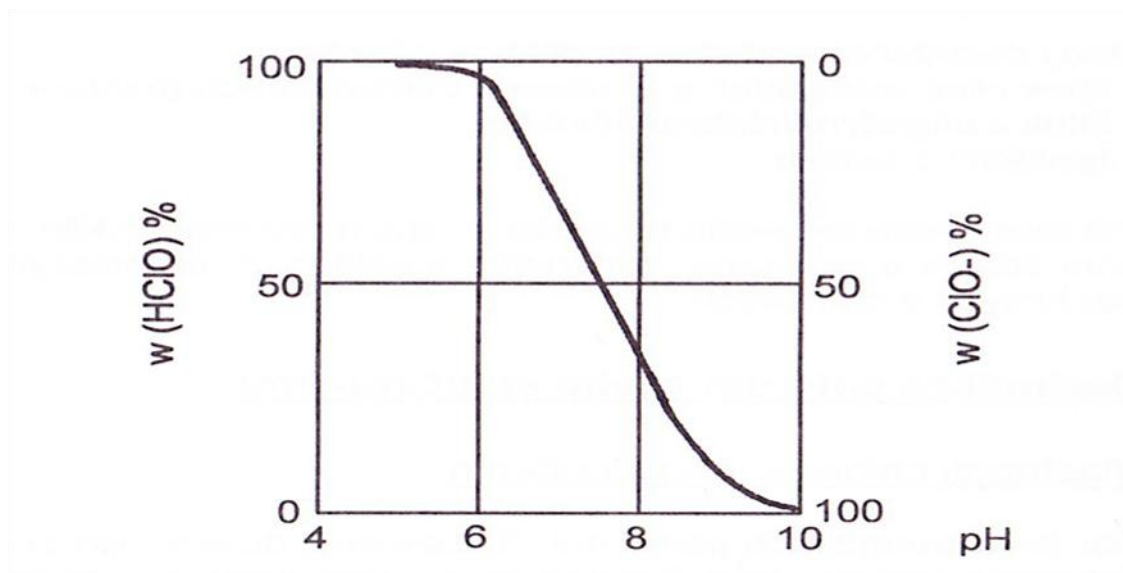
Hydrolyza je ukončena za obyčejné teploty během několika sekund a jejími produkty je silná (zcela disociovaná) kyselina chlorovodíková a slabá kyselina chlorná. Disociační rovnováha kyseliny chlorné je vyjádřena rovnicí:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})} = K_{\text{HClO}} = 10^{-7,57} (\text{při } 25^\circ\text{C}) \quad [2.10]$$

Podíl jednotlivých forem chloru – Cl_2 , HClO , ClO^- – závisí na koncentraci H^+ , tedy na pH prostředí. Při pH nižším než 3,0 se musí počítat s neúplnou hydrolyzou molekulárního chloru. Podíl nehydrolyzovaného chloru z jeho celkového množství závisí na pH:

pH	3,0	2,0	1,0
nehydrolyzovaný podíl Cl_2 %	0,3	3,2	25

Při $\text{pH} < 4,0$ je koncentrace ClO^- zanedbatelná, v rozsahu pH od 4,0 do 10,0 jsou v roztoku přítomny HClO a ClO^- v poměru daném rovnicí [2.5], jejíž grafické znázornění je na obr. 1. Při $\text{pH} > 10,0$ jsou zanedbatelné jiné formy než ClO^- . [13]



Obr. 1. Distribuční diagram HClO a ClO^- v závislosti na pH roztoku.

3.4.2.3 Účinky chloru a jeho sloučenin

Účinky chloru lze rozdělit:

a) oxidační,

kdy chlor oxiduje anorganické i organické sloučeniny. S anorganickými látkami jako jsou Fe^{2+} , NO_2^- je oxidace velmi rychlá, zatím co s organickými látkami trvá pomaleji (někdy i hodiny). THM obsahují chlor i brom, přidáním Cl_2 reaguje Br^- lépe a rychle s rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC). [13, 16]

Oxidační účinky jednotlivých forem chloru lze vyjádřit rovnicemi:



HOCl reaguje s Br^- za tvorby kyseliny bromné (HOBr), efektivně odstraní všechny Br^- z vody. [16]



Z hodnot normálních potenciálů E_0 redoxních systémů lze vyvodit, že první dvě formy chloru jsou silnější oxidovadly než ClO^- , neboť jejich standardní potenciál je větší.

Oxidační účinky chloru a jeho sloučenin se hodnotí také podle působení těchto látek na o-tolin, který je jimi oxidován na žlutě zbarvenou sloučeninu, čehož lze využít i pro fotometrické stanovení chloru. Podle jeho rychlosti reakce s o-tolinem poté rozlišujeme volný a vázaný chlor. Reakce s Cl_2 , HClO a ClO^- je okamžitá. Za to sloučeniny s vázaným aktivním chlorem jsou podstatně slabšími oxidovadly; jsou to například chloraminy a některé organické chlorderiváty a proto reagují s o-tolinem za delší dobu (5 minut). [13]

b) chlorační,

kdy se chlor váže v molekule organických látek, aniž ji rozloží.

c) oxidačně chlorační,

při kterém se uplatňují oba zmíněné způsoby. Příkladem je reakce s amoniakem, nebo štěpení huminových látek za vzniku CHCl_3 a dalších trihalogenmethanů.

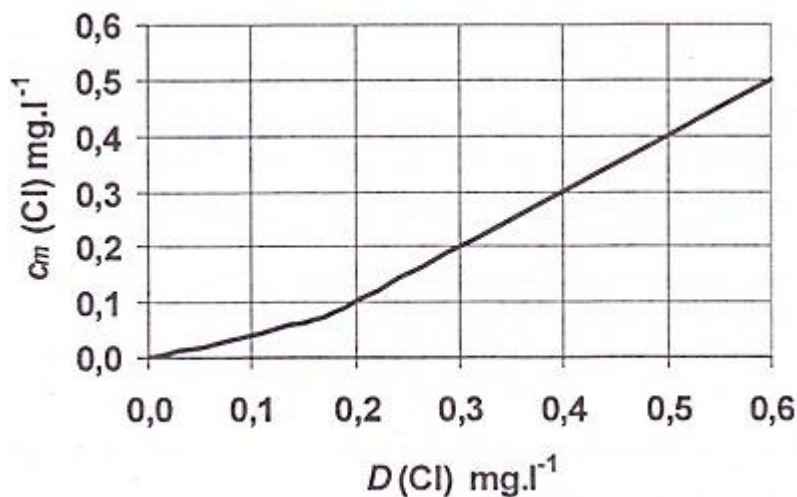
d) dezinfekční,

kdy dochází k usmrcení choroboplodných zárodků, zejména bakterií a virů.

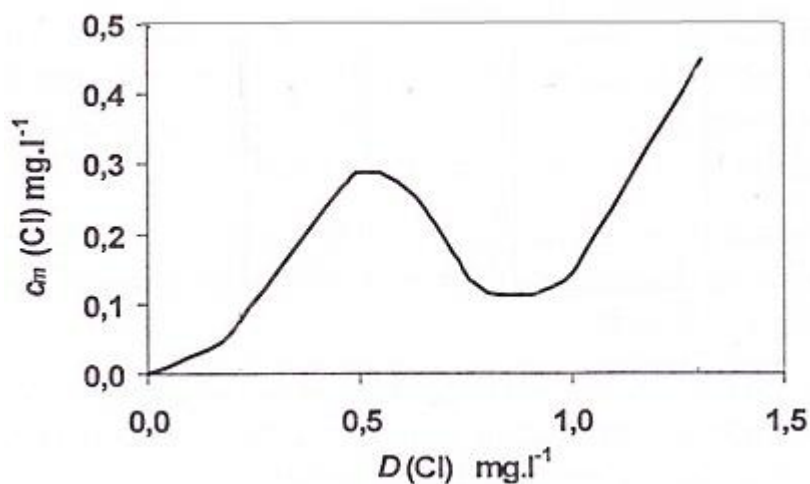
Do vody je chlor dávkován chlorátory, jejichž princip spočívá v přívodu plynného chloru do uzavřené nádrže spolu s ředící vodou, v níž se rozpustí. Teprve vzniklá chlorovaná voda je dávkována do upravené vody, ve které je dokonale promíchána. Chlorátory pro dávkování plynného chloru lze rozdělit na tlakové a podtlakové. Podtlakové chlorátory mají výhodu

ve větší bezpečnosti provozu (i při špatné těsnosti neuniká chlor, který je nebezpečný pro lidský organizmus, při překročení maximální přípustné koncentrace, do ovzduší.) Vzhledem k tomu, že se chlor po dávkování do vody spotřebovává kromě dezinfekce i na další reakce, je třeba správně zvolit dávku chloru tak, aby u spotřebitele byla koncentrace chloru v pitné vodě právě $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$. V závislosti na kvalitě upravené vody podrobené chloraci je třeba volit dávku v rozmezí řádově desetiny mg.l^{-1} pro kvalitní podzemní vody až po řádově jednotky mg.l^{-1} pro pitné vody, vyráběné z vod povrchových. Chlorační křivka, tj. závislost koncentrace zbytkového aktivního chloru $c_m(\text{Cl})$ ve vodě na dávce chloru $D(\text{Cl})$ po určité době působení při určité teplotě na aplikované dávce chloru, je uvedena na obr. 2.. Její průběh je závislý na tom, obsahuje-li voda NH_4^+ či nikoliv. Při chlorování vody v nepřítomnosti amonných iontů odpovídá koncentrace chloru ve vodě jeho přidanému množství po odečtení podílu chloru spotřebovaného oxidačními reakcemi s látkami obsaženými ve vodě. [1, 3, 13]

a) v nepřítomnosti amonných iontů



b) v přítomnosti amonných iontů



Obr. 2. Chlorační křivka. [1]

3.4.3 Dezinfekce ozónem

Ozón je alotropická modifikace kyslíku s tříatomovými molekulami. Vzniká z kyslíku podle rovnice: $3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ O}_3$. Tato přeměna vyžaduje značné množství energie ($114,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$). V atmosféře země ozón vzniká z kyslíku vlivem ultrafialového záření nebo elektrickými výboji. Pro technické spotřeby se vyrábí ozón v ozonizátorech ze vzduchu zbaveného vlhkosti (jinak se tvoří oxidy dusíku, korodující elektrody) nebo z kyslíku. [1]

Ozón je za normálních podmínek plyn, poměrně nestálý, výrazně zapáchající, mírně namodralé barvy. Má silné oxidační účinky. Oxidace ozonem probíhá podle rovnice:



Tyto reakce mají význam především u pre-ozonizace vody. Jejich cílem je pozměnit organické látky ve vodě a umožnit tak jejich snadnější odstranění z vody.

Důležité vlastnost ozónu je jeho rozpustnost ve vodě, která je poměrně malá a závislá na teplotě a na parciálním tlaku v plynu. Ozón rozpuštěný ve vodě se samovolně rozkládá. Rychlost rozkladu je závislá na teplotě a na hodnotě pH. Je to silnějším oxidovadlem než chlor. Má proto i vysokou baktericidní účinnost. Oxidace organických látek a proces dezinfekce probíhá pomaleji a jsou uskutečněny v celém objemu kapaliny. Pro dezinfekci pitné vody se nejčastěji používají reaktory s bublinovou difúzí. [1]

Použití ozónu k dezinfekci má oproti ostatním dezinfekčním prostředkům řadu výhod. Ozón rozkládá huminové látky, barviva a fenoly bez vzniku látek zhoršující organoleptické vlastnosti vody. Biologicky obtížně rozložitelné látky štěpí na jednodušší. Bylo zjištěno, že dezinfekční účinky ozónu jsou větší než u chloru. Téměř okamžitě oxiduje Fe^{2+} a Mn^{2+} , což snižuje jejich obsah ve vodě. Usmrcuje i viry. Po úpravě pitné vody ozónem je doporučená dávka $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ po dobu 4 minut, což dostatečně zničí patogenní organismy. Ve srovnání s chlorem netvoří škodlivé produkty. Jeho nevýhodou je horší rozpustnost ve vodě, což vyžaduje větší objem reaktorů a složitější zařízení pro jeho vnos do upravované vody.

Mezi nevýhodami patří vysoká reaktivita způsobující krátkou dobu životnosti molekul O_3 ve vodě. Tím je použití ozónu omezeno jen na dezinfekci vody velmi čisté a dopravované v kratších vodovodních řádech. [1]

3.5 Vedlejší produkty dezinfekce

Jak už bylo zmíněno, chlor se ve vodě postupně spotřebuje na oxidaci jak anorganických, tak na oxidaci a chloraci organických látek. Díky tomu, že dezinfekční činidlo nereaguje pouze s cílovými organismy, ale i dalšími látkami, které jsou ve vodě běžně přítomny, za vzniku nežádoucích vedlejších produktů. Tento problém je sledován od roku 1974, kdy byly poprvé publikované výsledky rozborů, potvrzující přítomnost trihalogenmethanů v pitných vodách. Tento objev byl učiněn především díky tehdejšímu bouřlivému rozvoji plynové chromatografie a s ní souvisejících prekoncentračních technik. [17, 18]

3.5.1 Vedlejší produkty chlorace

Nejvýznamnějšími vedlejšími produkty chlorace vody jsou trihalogenmethany (THMs), nazývané taky haloformy. Vedle trichlormethanu byly v pitných vodách nacházeny i bromdichlormethan, dibromchlormethan a trichlormethan. Brómované haloformy vznikají díky přítomnosti byť i stopového množství bromidů ve vodách. Další významné skupiny sloučenin vznikající při chloraci vody jsou haloctové kyseliny (HAAs) – kyselina chloroctová, di – a trichloroctová, halogenované acetonitrily (HANs), halogenketony, haloaldehydy, chlorfenoly, chlorpikrin a chlorkyany. [7, 17]

Tab. 3.: *Chlorované DBPs*

Chemická třída	Chemické sloučeniny
Trihalogenmethany (THM)	Chloroform (CHCl_3)
	Bromdichlormetan (CHBrCl_2)
	Dibromchlormetan (CHBr_2Cl)
	Bromoform (CHBr_3)
Haloctové kyseliny (HAAs)	Kyselina monochloroctová (MCAA)
	Kyselina dichloroctová (DCAA)
	Kyselina trichloroctová (TCAA)
	Kyselina monobromoctová (MBAA)
	Kyselina dibromoctová (DBAA)
Halogenované acetonitrily (HANs)	Dichloracetonitril
	Bromchloracetonitril
	Dibromacetonitril
	Trichloracetonitril

THM patří do skupiny alifatických halogenderivátů. Skládají se z několika odvozených sloučenin metanu. Jsou těkavé, nepolární látky. Z fyzikálně-chemických vlastností jsou pro nás důležité rozpustnosti, těkavost a lipofilní charakter. U THM byl zjištěn nepříznivý vliv na lidské zdraví. Speciálně, u bromovaných druhů bylo zjištěno, že jsou mnohem silnější karcinogeny a mutageny, než chlorované druhy. V přítomnosti bromidu se aktivní halogen přesouvá od chloru k bromu, což znamená, že reakce obsahující brom začleněný do přírodní organické hmoty jsou rychlejší než ty s chlorem. Právě proto bromované THM druhy jsou toxičtější, než chlorované druhy a tvorba těchto druhů během dezinfekčních procesů vede k velkému znepokojení. Mezi nejrizikovější organické deriváty řadíme trichlormethan a bromdichlormethan, které se vyznačují jako nejvíce toxické a mutagenní látky. Chloroform je kromě karcinogenních účinků také látka s výraznými hepatotoxickými, narkotickými a s neurotickými účinky. [2, 18]

Agentura ochrany životního prostředí (USEPA) stanovila maximální limity kontaminujících látek pro celkové THM (TTHMs) na $80 \mu\text{g.l}^{-1}$. Evropské společenství (ES) regulovalo koncentraci TTHMs až na $150 \mu\text{g.l}^{-1}$ do roku 2008, po roce 2008 na $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Podle směrnice 80/778/EC, členským státům Evropského společenství byly povoleny vlastní

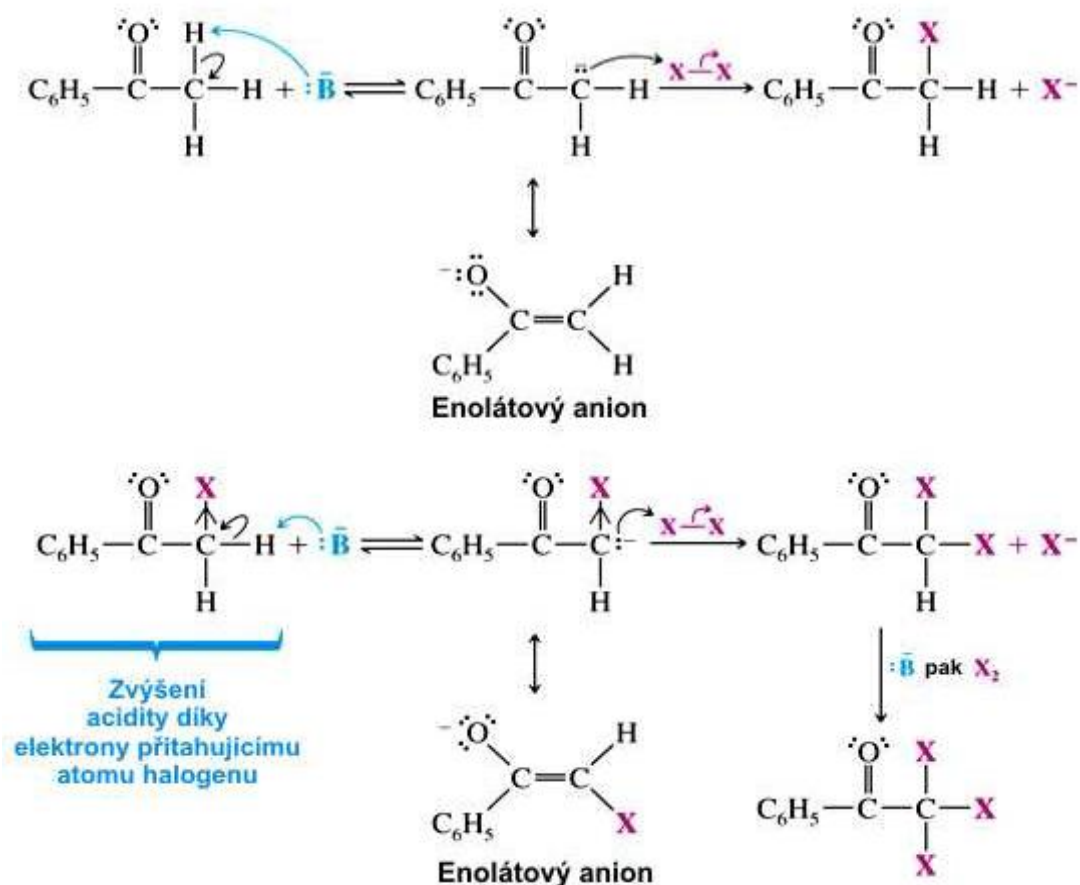
předpisy, za předpokladu, že kritéria nejsou méně přísné, než ty které vydaly směrnice. Na tomto základě v několika evropských zemích přijaly své vlastní regulační limity pro DBPs. V Rakousku, Švýcarsku a Lucembursku, TTHM regulační limit v pitné vodě je 30, 25, 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$. V České republice podle Vyhlášky č.252/2004 Sb. je koncentrace trihalogenmethanů limitována na 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. [18]

3.5.2 Analýza THM v pitné vodě

Jak už bylo řečeno, THM jsou látky, které vznikají při chloraci vody s obsahem huminových látek. Vzhledem k tomu, že z analytického hlediska je koncentrace haloformů velmi nízká (jednotky až stovky $\mu\text{g.l}^{-1}$), dokonce příslušné bromderiváty jsou přitom produkovány již při stopových množstvích bromidů ve vodě, je zpravidla nutné haloformy před vlastní chromatografickou koncovkou z vody izolovat a současně i zkoncentrovat. Pro stanovení THM v pitné vodě se díky její nízkovroucí vlastnosti používají extrakce plynem pomocí dynamického uspořádání v otevřeném systému (v literatuře tzv. “purge and trap”) nebo extrakce rozpouštědlem. Před stanovením jsou vzorky vody uchovávány ve vzorkovnici, udržované v chladu při teplotě 4 °C a naplněné tak, aby parní prostor byl prakticky nulový. Optimální odběr vzorku z nádoby je pomocí injekční stříkačky. [19, 20]

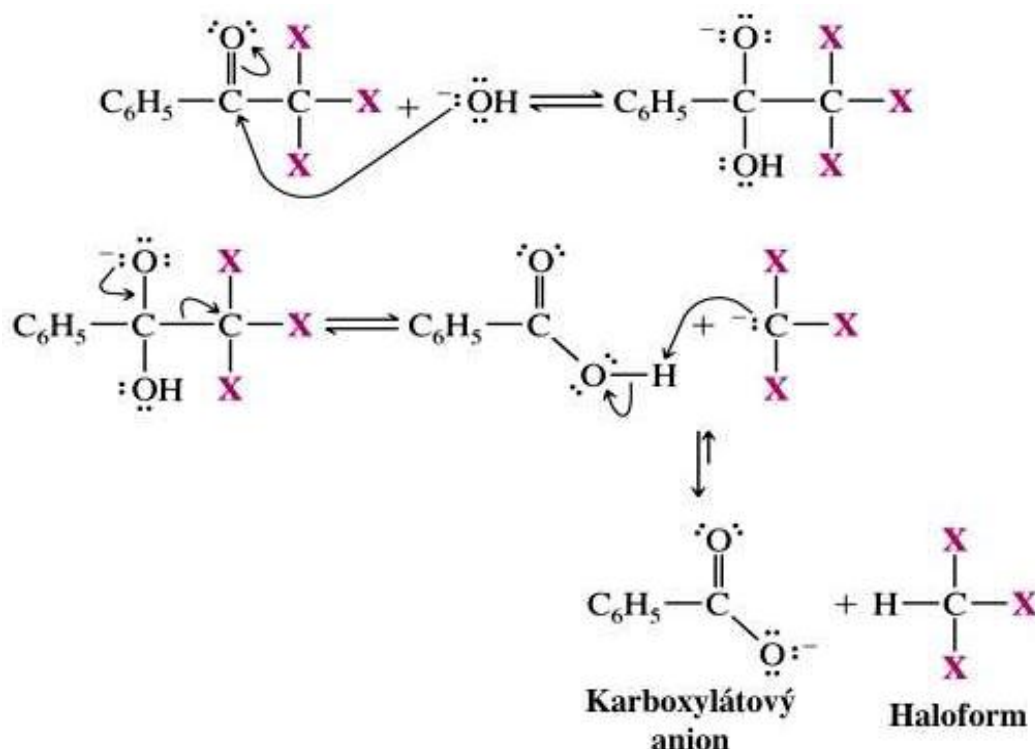
Pro stanovení THM je používaná metoda extrakce plynem. Do nádoby s fritou se umístí 5 ml vzorku a přítomné THM se vytěsni proudem helia 40 ml.min^{-1} po dobu 11 minut. Plyn postupuje přes šesticestný kohout do sorpční kolony (o rozměrech cca 230 x 2,7 mm), která obsahuje náplně 1/3 Tenaxu TA, 1/3 silikagelu a 1/3 aktivního uhlí. Sorpční kolonka při teplotě místnosti zadrží THM a helium se pouští přes šesticestný kohout do atmosféry. Po 11 minutách se zastaví přívod do sorpční kolony a kolonka se vyhřeje na 180 °C, otočí se šesticestný kohout a THM se desorbují po dobu 4 minut proudem He do analytické kolony plynového chromatografu. Šesticestný kohout a analytická kolona jsou propojeny nerezovou kapilárou o vnějším průměru 1,6 mm, která je ohřívána na 90 °C. Pro analýzu se používají buď skleněné náplňové kolony, které mají délku 2,5-3 m. Jako náplň se doporučuje 0,2% Carbowax 1500 na stejném nosiči. Během desorpce kolony se analytická kolona udržuje na teplotě 35 °C a potom se programově ohřívá: 3 minuty při 45 °C, 45-235 °C při 8 K.min^{-1} a průtok Helia se udržuje na 40 ml.min^{-1} . Nebo kapilární kolony o rozměrech 30 m x 0,53 mm s polární stacionární fází (např. poly (50% – kyanopropylfenyl – 50% – polysiloxanem). Pro stacionární fází je vhodný teplotní program: 4 minuty při 10 °C a konečně teplota 160 °C. Průtok He bývá podle průměru kolony 4 až 6 ml.min^{-1} . Pro lepší stanovení THM v pitné vodě se používá plynový chromatograf v kombinaci s různými detektory. Nejvhodnější detektory jsou: Hallův detektor vodivosti elektrolytu, hmotnostní spektrometr a detektor elektronového zachytu. Hallův detektor patří díky svoji selektivitě mezi nejvhodnější. Výstup s kolony se mísí s vodíkem a přítomné THM jsou redukovány na niklovém katalyzátoru při vysoké teplotě na HF, HCl, HBr a HI. Reakční produkty se rozpouští v propanolu a měří se změna vodivosti roztoku. Mez detekce je nižší než u detektoru elektronového zachytu. Jiným vhodným detektorem je hmotnostní spektrometr na principu iontové pasti. Hmotnostní spektra se snímají v intervalu 50-300 daltonů při době záznamu spektra 1 s. Poté počítač vytvoří příslušný chromatogram, jak ukazuje obr. 3.. Třetí z detektorů má vynikající citlivost, ale musíme počítat s tím, že není příliš selektivní. [19]

Trihalogenmethany vznikají tzv. haloformovou reakcí. Při reakci halogenů se sloučeninami, které mají v molekule methylketonovou skupinu v alkalickém prostředí vznikají THM. Zásada způsobuje odštěpení protonu z α -uhlíku vedle karbonylové skupiny a poté dojde k reakci vzniklého karbaniontu s halogenem na trihalogenmethylalkylketon. Na tomto uhlíku probíhá vícenásobná halogenace: [21]



Obr. 3. Bazicky katalyzovaná halogenace ketonů. [22]

Hydroxidový ion napadá karbonylový uhlík trihalo-ketonu a způsobí tak rozštěpení vazby uhlík-uhlík mezi karbonylovým uhlíkem a trihalomethylovou skupinou. Tento krok je způsobený neobvyklou stabilitou této skupiny. Záporný náboj je v této skupině rozptýlen díky třem elektronegativním atomům halogenů. V poslední fázi přejde k trihalomethylové skupině proton z přítomné karboxylové kyseliny. Vznikne karboxylátový aniont a haloform (např. CHCl_3). Rychlost haloformové reakce je velmi nízká a proto největší podíl koncentrace haloformů v pitné vodě vzniká až ve vodovodní síti. Bromované haloformy vznikají díky přítomnosti byť i stopového množství bromidů ve vodách. Bromidy jsou nejprve oxidovány chlorem na brom, který má k haloformové reakci vyšší afinitu než chlor. [17, 22]



Obr. 4. Haloformová reakce – štěpení uhlíkové vazby. [22]

3.6 Prevence vzniku vedlejších produktů desinfekce

Odstranění prekursorů tvorby vedlejších produktů desinfekce (huminových látek, čas a jejich metabolitů) před chlorací je jedním z nejspolehlivějších způsobů snížení koncentrace vedlejších produktů desinfekce ve vodě. Odstranění prekursorů je možno docílit dokonalejší ochranou zdroje a aplikací účinného technologického postupu úpravy vody. Včetně volby optimálních podmínek úpravy (druh a dávka koagulantu, zatížení jednotlivých stupňů úpravy atd.). Snižováním koncentrace prekursorů vzniku trihalogenmethanů se u nás zabýval V. Janda (1985), kdy omezení vzniku vyšších koncentrací vedlejších produktů desinfekce lze zabránit třemi způsoby:

- odstranění prekursorů haloformu, tedy těch látek, ze kterých THM vznikají, před chlorací vody.
- odstranění již vzniklých haloformů.
- použitím takových desinfekčních postupů, při nichž vedlejší produkty buď nevznikají vůbec, anebo ve velmi nízkých koncentracích. [3, 13, 20]

Odstranění již vzniklých produktů desinfekce z vody je poměrně obtížné (málo účinné a velmi nákladné). Aplikace běžných vodárenských postupů (aerace, adsorpce na práškovém nebo zrněném aktivním uhlí) se pro odstranění chloroformu ukázala jako velmi málo účinná.

4 POTENCIÁL TVORBY TRIHALOGENMETHANŮ (THM FP)

4.1 Vývoj metody stanovení potenciálu tvorby THM

Od objevení vzniku haloformů v roce 1974 při chloraci vody se rozvinuly metody sledování těchto látek. Od mapování výskytu, přes zjišťování a sledování prekursorů a jejich vzniku až po využití potenciálu tvorby THM, kdy jejich hlavním cílem bylo zajistit zlepšení kvality pitné vody.

Mezi prvními, kteří popsali metodu THM FP a definovali potenciál tvorby trihalogenmethanů byli A. A. Stevens a J. M. Symons. Ve své práci popsali řadu podmínek (vliv pH, teploty, zbytkového chloru) ovlivňující vznik THM a definovali potenciál tvorby THM jako měřítko obsahu nezreagovaných prekursorů THM v daném systému, kde hodnota byla odečtení počáteční koncentrace THM od konečné koncentrace THM ve vodě za určitou dobu kontaktu. [23]

N. Tambo and T. Kamei zase definovali THM FP jako množství vzniklých THM při stanovených podmínkách (20 °C, pH) po reakční dobu 24 hodin za stálé přítomnosti chloru po celou dobu testu. Při těchto podmínkách použili THM FP k hodnocení odstranitelnosti jednotlivých frakcí organických látek z vody. [24]

Od devadesátých let se metodě stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů věnovala značná pozornost, díky jejímu využívání k charakterizaci jakosti vody. Začaly se používat i různé modifikace stanovení potenciálu vzniku THM. Tato metoda se začala vytvářet do dvou základních forem. První z nich, která je v podobě testu za podmínek simulujících poměry v konkrétním distribučním systému (SDS THM FP test), má uplatnění a smysl především pro sledování a hodnocení situace pro dané zdroje, technologie úpravy a systém rozvodu pitné vody. Druhé pojetí - v podobě standardního testu založeného na principu maximálního postižení výskytu látek, které jsou v poslední fázi schopny poskytnout trihalogenmethany, umožňuje posuzování jakosti vody z různých zdrojů, především přítomnost určitých makromolekulárních látek. [25]

Během posledního desetiletí se objevil značný nárůst odborných prací zabývajících se THM FP, využitím testu THM FP, jako další nástroj pro sledování a řízení procesů úpravy vody, zkoumání potenciálu tvorby THM za určitých podmínek zejména při úpravě vody z povrchových zdrojů.

Zvyšující se úroveň organického znečištění zdrojů vody vedla k potřebě zavedení nových citlivějších ukazatelů jakosti vody, tedy testu THM FP, který nám ukazuje souvislosti mezi obsahem organických látek a vedlejších produktů vody upravované chlorem. S ohledem na možnost tvorby vedlejších produktů dezinfekce má také velký význam sledování obsahu organických látek ve vodě. Důležitá jsou především skupinová stanovení – stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC), absorbance v UV záření při vlnové délce 254 nm (A_{254}). Ojedinele se stanovuje obsah biodegradabilního organického uhlíku (BDOC) a asimilovatelného organického uhlíku (AOC). [7, 9, 17]

Od roku 2001 vznikla v České republice norma TNV 75 7549, která popisuje stanovení potenciálu THM za normalizačních podmínek jejich vzniku. Podstatou zkoušky je rozdíl mezi obsahem trihalogenmethanů v původním vzorku ($TTHM_0$) a jejich obsahem po reakční době 7 dnů od nachlorování za definovaných podmínek (koncentrace volného zbytkové Cl na konci

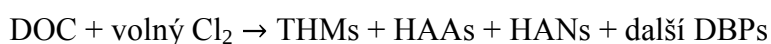
reakce 3- 5 mg.l⁻¹, T = 25 °C ± 2 °C, hodnota pH 7,0 ± 0,2) TTHM₇. Hodnoty PTHM představují jeden z ukazatelů jakosti vody určené pro lidskou spotřebu. [26]

4.2 Simulační distribuční systém THM (SDS-THM)

Jak už bylo výše uvedeno, hlavním prekursorem THM při chloraci vody jsou huminové látky. Vzniklé množství je závislé na fyzikálně-chemických podmínkách dezinfekce. Tyto výsledky byly získány modelovou chlorací vody [20].

Se zvyšující se dávkou chloru roste i produkce vedlejších produktů dezinfekce. Např. při pH vody 5,5 a hodnotě CHSK_{Mn} 4,0 a době chlorace 24 h vzniká při dávce chloru 3,5 mg.l⁻¹ 32 µg.l⁻¹ CHCl₃ a při dávce 12,9 mg.l⁻¹ již 60 µg.l⁻¹ CHCl₃. Se zvyšující se koncentrací huminových látek ve vodě značně stoupá i koncentrace vznikajících vedlejších produktů dezinfekce. Např. při pH vody 7,0 dávce chloru 8,2 mg.l⁻¹ a době chlorace 24 h vzniká při koncentraci humátu 3,4 mg.l⁻¹ 88 µg.l⁻¹ CHCl₃ a při koncentraci 10,6 mg.l⁻¹ 235 µg.l⁻¹ CHCl₃. [6, 20]

Bylo zjištěno, že reakce huminových látek s chlorem je jednou z nejpomalejších reakcí. Z pokusů vyplývá, že se reakce dostává do rovnovážného stavu po 24 – 100 hodin. Proto k základním faktorům ovlivňující tvorbu THMs a HAAs je koncentrace prekursorů (huminové látky, metabolity činnosti organismů) a jejich charakter, dávka dezinfekčního prostředku (chloru) a jeho zbytková koncentrace. U provozních podmínek na kvalitu vody je to obsah přírodní organické hmoty (NOM), koncentrace bromidů, amoniaku, pH a teplota vody. Nejdůležitějším faktorem pro tvorbu THM je hodnota rozpustného organického uhlíku (DOC), dohromady s volným chlorem tvoří vedlejší produkty dezinfekce (DBP), které mohou být zjednodušeny následující reakcí: [18]



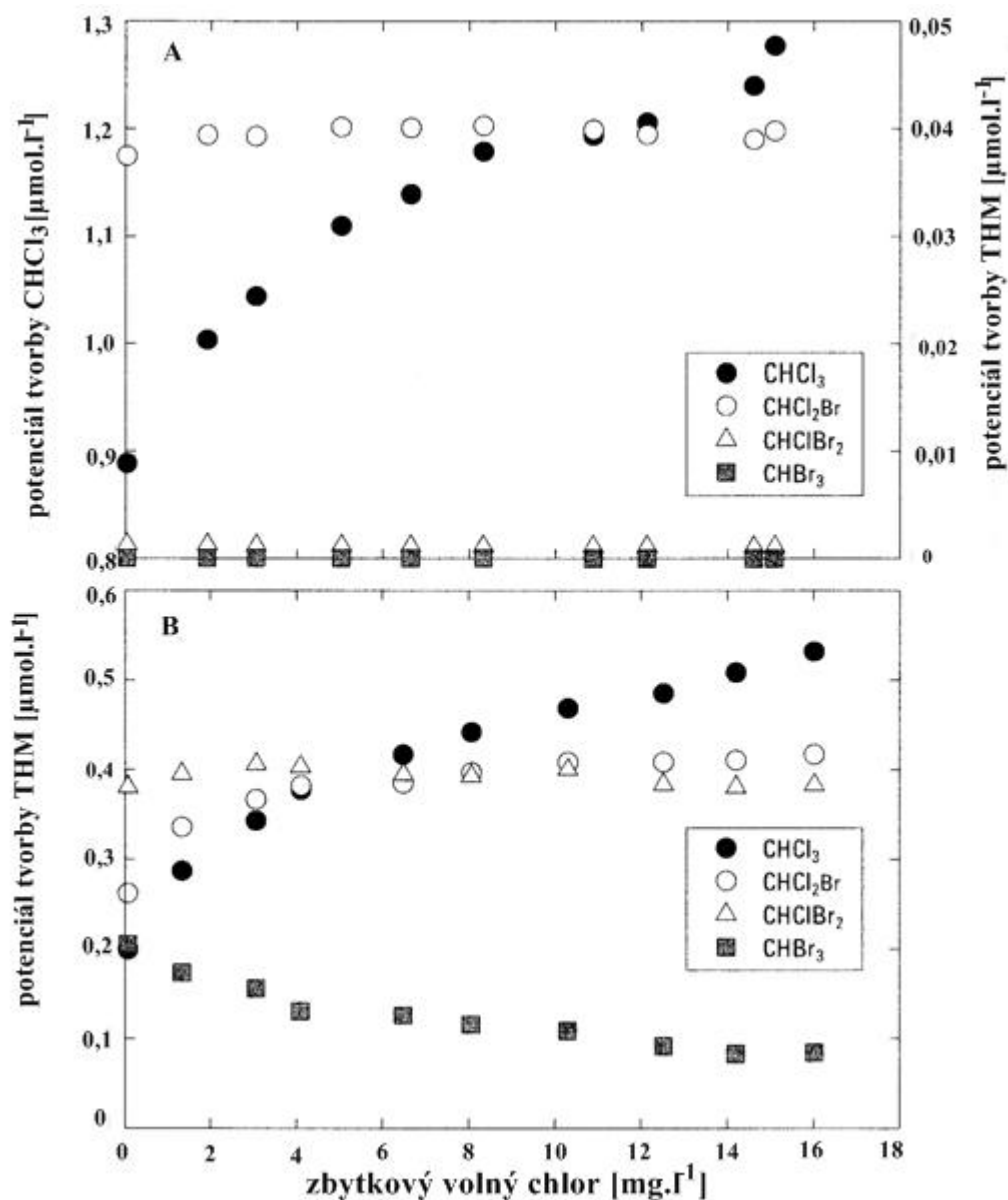
Značný vliv na tvorbu vedlejších produktů dezinfekce má charakter ve vodě přítomných organických látek. Výše molekulární, barevnější a méně kyselé huminové látky poskytují při chloraci větší množství vedlejších produktů. Např. kyselejší frakce huminových látek, fulvokyseliny, vykazují nejen nižší výtěžky chloroformu než vysokomolekulární huminové kyseliny, ale i poněkud jiný časový průběh reakce. Obecně nelze přesně říci, jaké množství vedlejších produktů dezinfekce vzniká z jednotkového množství huminových látek, neboť měrná produkce značně závisí na reakčních podmínkách, složení vody (výtěžek chloroformu je např. značně závislý na obsahu či přídavku amonných iontů ve vodě, při vyšší koncentraci NH₄⁺ iontů ve vodě chlor přednostně reaguje s těmito ionty a vzniká tak podstatně méně chloroformu). [3, 6, 20]

Přírodní organická hmota (NOM) byla definovaná jako materiál, který může projít přes 0,45µm velikost pórů filtru, může způsobit nejen estetické problémy, jako je barva, chuť, zápach, ale dokonce může vázat a transportovat organické a anorganické kontaminanty a vyrábět nežádoucí vedlejší produkty dezinfekce. Je příznačné, že trihalogenmetany (THM) jsou označovány jako potenciální karcinogeny a na tomto základy byly sestaveny přísnější předpisy pro kontrolu pitné vody. Chápání vlastností NOM je vždy jedním

z nejvýznamnějších, výzkumných témat pro kontrolu kvality vody. Je patrné, že chemické i fyzikální vlastnosti hrají důležitou roli v procesech, jako je srážení, filtrace a dezinfekce. Proto je nutné pochopit jak fyzikální tak chemický charakter přírodní organické hmoty, která ovlivňuje molekulovou hmotnost (MW), molekulární velikost, hydrofóbnost, potenciál tvorby THM (THM FP), UV absorpance (UV), pro výběr efektivního procesu čištění vody. [27]

4.3 Využití potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP)

Crepeau et al. [16] se ve své práci zabývají závislostmi různých aspektů na tvorbu potenciálu trihalogenmethanů (THM FP). Množství tvorby THM je určeno množstvím rozpustného organického uhlíku (DOC), které závisí na chemické struktuře DOC, době kontaktu mezi organickou látkou a Cl_2 , zbytkového Cl_2 , počáteční koncentraci Br^- ve vodě, pH a teplotě vody. Ze svých studií zjistili, že THM FP roste se „stářím vzorku“ a proto je nejlepší analyzovat vzorky ihned po odběru kvůli minimalizování tohoto efektu. Zvyšováním zbytkového Cl_2 rostla také koncentrace THM FP a přítomnost koncentrace Br^- také zvyšovala potenciál tvorby. Vliv koncentrace zbytkové chloru na potenciál tvorby THM. Touto metodou chtěli vyzkoušet závislost THM FP na koncentraci zbytkového Cl_2 na konci 7denní inkubační doby, která musela být v rozmezí 2-4 mg.l^{-1} . Použili vzorky (AR) shromážděné z American River, Kalifornské státní univerzity ve městě Sacramento a část vzorků AR s přidavkem bromidu sodného (NaBr). Vzorky AR a ARBr_3 byly dávkovány koncentrací zbytkového Cl_2 v rozmezí 0,03-16 mg.l^{-1} . Molární THM FP u vzorku AR vzrostla z 0,93 na 1,33 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ a u vzorku ARBr_3 se zvýšila z 1,05 na 1,42 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Atomová hmotnost Br je asi dvakrát větší než Cl, takže se zvyšuje relativní podíl bromovaných druhů, které budou mít za následek rychlejší zvyšování THM FP. Jak je vidět z grafu tempo růstu bylo nejvyšší při nízkých koncentracích zbytkového Cl_2 . Na obr. 5A je patrné zvýšení THM FP vzorku AR, které bylo zcela způsobeno zvýšením CHCl_3 , koncentrace bromovaných druhů THM zůstala v podstatě konstantní. Tento výsledek podpořil fakt, který vysvětloval, že oxidace Br^- na HOBr nastane velmi rychle a HOBr reaguje mnohem rychleji než HOCl k tvorbě THM. Na obr. 5B způsobuje zvýšení THM FP opět zvýšení CHCl_3 a zvýšení CHCl_2Br , které se po určité koncentraci zbytkového Cl_2 ustálilo. Tato metoda vedla k závěru, že poměr koncentrací volného Cl_2 a Br^- řídí stanovení podílu jednotlivých částic THM ve vzorcích vod, a tento podíl jednotlivých částic THM bude záviset na poměru koncentrace Br^- a DOC.



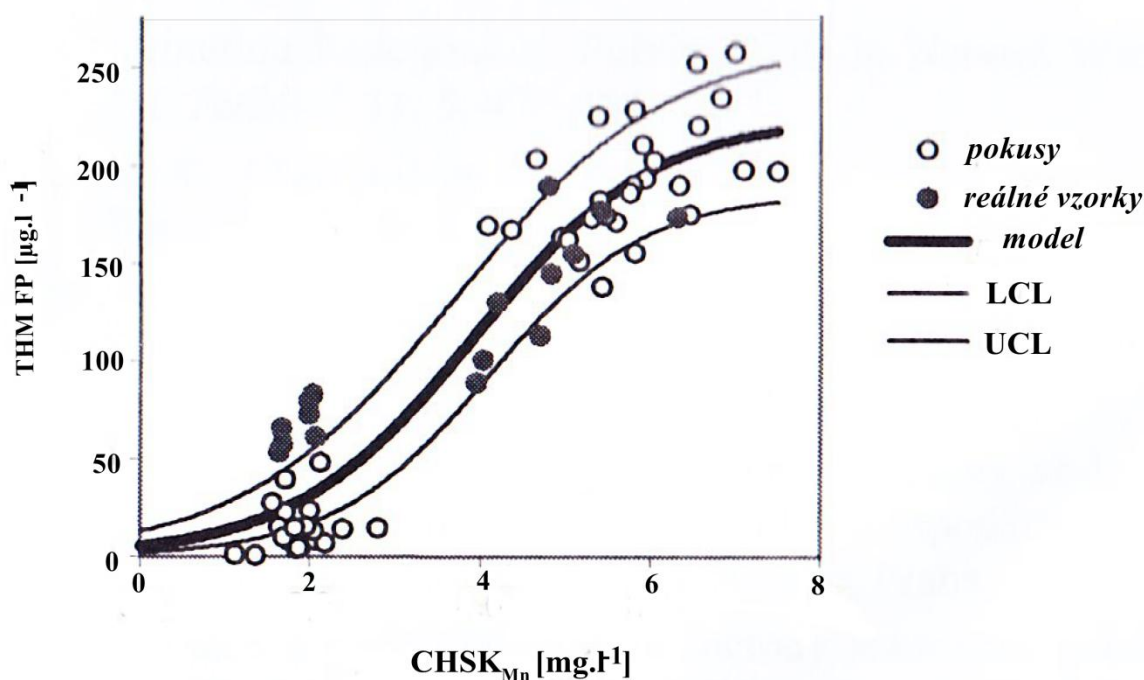
Obr. 5. Potenciál tvorby chloroformu, bromdichlormethanu, dibromchlormethanu a bromoformu v různých částech vzorku (A) AR a (B) ARBr₃ závislý na dávkování zbytkového chloru.

K podobným výsledkům došli ve své práci M. E. Stuart et al. [28], kde měřili potenciál tvorby THM z podzemní vody, která byla kontaminovaná podzemní vodou městských odpadů. THM FP přímo souvisela s koncentrací rozpuštěného organického uhlíku. Kromě případů, kdy ve vodách byla vysoká koncentrace bromovaných derivátů, která je značně závislá na koncentraci bromidů. Zde se uplatnilo použít test THM FP jako náhradu za měření koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC), který je obtížnější pro měření. Potenciál tvorby THM se ukázal jako cenný nástroj pro kvantifikaci nespecifických organických kontaminantů.

Fooladvand M. et al. [34] ve své studii potvrdil, že THM FP je ovlivněna mnoha parametry pro kvalitu vody, včetně TOC (celkový organický uhlík), pH, teplotou, obsahem chloru

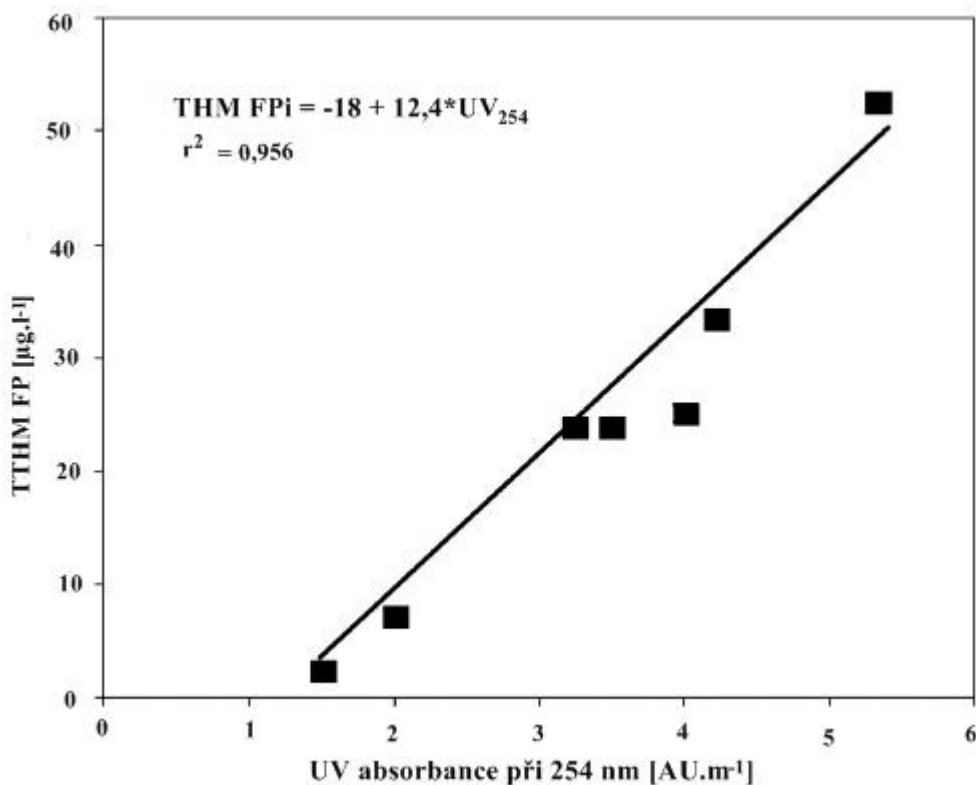
a sezónních výkyvů. Měření celkového organického uhlíku (TOC) je jedno z nejvíce používaných měření k zjištění množství NOM ve vodě. Korelace mezi THM FP a TOC byla významně pozitivní. Tvorba THM stoupala s rozpustným huminovým obsahem v přírodní vodě. Ve vodě s upraveným pH (4,5; 8 a 10) potvrdili fakt, že pH je významný parametr na tvorbu trihalogenmethanů (THM FP). Je to způsobeno skutečností, že počáteční útok je závislý na koncentraci HClO , která je příbuzná s pH. Hodnota THM FP se zvyšovala s rostoucím pH. Podobné výsledky studií zaznamenali (Villanova et al. 1997 a Peters et al. 1980). Příznivé byly i výsledky hodnot THM FP a sezónní variace s kolísáním teploty vody. Výsledky měřené v řece Karoon v Iráku ukázaly nejvyšší úroveň THM FP v létě, kdy teplota vody přesahovala 26°C .

Mega J. [25, 29, 30, 31, 32] ve svých pracích zkoumal stanovení potenciál tvorby THM jako citlivější metodu k získání informací o jakosti vody. Vypracoval podrobnou studii o vývoji metody stanovení THM FP. Test THM FP použil na vzorky vody se zvýšeným obsahem huminových látek a to jak při laboratorních pokusech s modelovou vodou, tak testování vzorků z přírodní vody. Vzorky byly upravovány procesem čiření a ozonizací. Výsledky koagulačních testů byly hodnoceny pomocí CHSK_{Mn} , CHSK_{Cr} a THM FP. U vzorků, které byly upravovány pre-ozonizací a poté čiřením došlo ke zvýšení hodnot CHSK_{Mn} oproti prostému čiření, zvýšení hodnot THM FP pozorováno nebylo. Při dávce ozónu byly vedenou koagulací zjištěny stejné výsledky u CHSK_{Mn} a u THM FP. Díky tomuto měření výsledky ukázaly vztah mezi CHSK_{Mn} a THM FP. Hodnoty CHSK_{Mn} a THM FP vykazují zřetelně jinou odezvu na obsah organických látek ve vodě. Tím bylo naznačeno, že obsah prekursorů THM je těmito procesy zřejmě účinněji snižován, než celkovým obsahem organických látek. Na obr. 6 je výše zmíněná závislost mezi THM FP a CHSK_{Mn} . Díky této studii test THM FP představuje prostředek k získání kvalitativně nových informací o jakosti vody a zejména o jejích změnách.



Obr. 6. Korelace mezi THM FP a CHSK_{Mn} . [19]

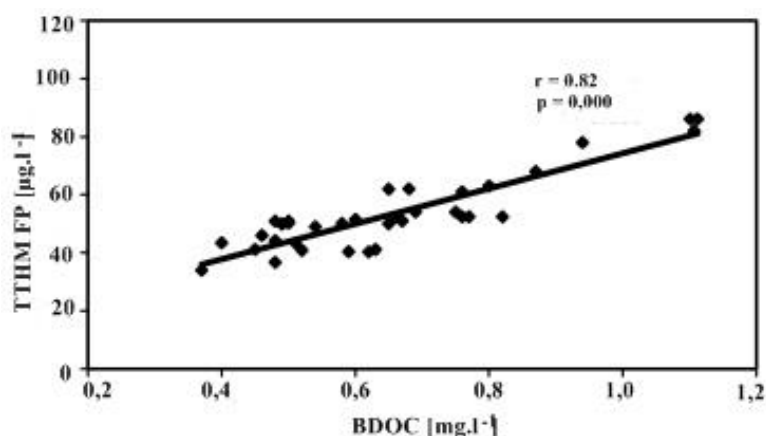
Gallard H. et al [33] ve své práci zkoumali kinetiku tvorby THM a spotřebu chloru chlorováním přírodní organické hmoty s přebytkem chloru ($50 \mu\text{M} > [\text{Cl}_2]_0 > 210 \mu\text{M}$). Zjistili, že THM prekursorů se dělí na pomalou a rychlou reagující část. Dlouhodobá spotřeba chloru a tvorby THM mohla být popsána kinetikou druhého řádu. Byla testována řada struktur, např. resorcinol, β -diketony a β -ketokyseliny s ohledem na kinetiku a tvorbu THM. Tato studie vedla k výsledku, že tyto typy struktur může být zodpovědné za rychlou reakci prekursorů THM, což představuje 15-30 % THM prekursorů přírodních vod. Byl zkoumán vliv předúprav (UV/ viditelné záření, ozon, oxid chloričitý) na spotřebu chloru a tvorby THM. Výsledkem studie bylo, že UV/VIS záření nemění tvorbu THM, ale vede k vyšší spotřebě chloru, pre-ozonizace snižuje tvorbu THM a nemění spotřebou chloru a pre-ozonizace s oxidem chloričitým snižuje tvorbu trihalogenmethanů a spotřebu chloru. Kromě toho výsledky ukázaly silnou korelaci mezi THM FP a UV absorbancí. Všechny výsledky byly upraveny na $\text{pH} = 7$ a THM FP byl vyneseno jako funkce UV absorbance při vlnové délce 254 nm. THM FP odpovídá počáteční spotřebě chloru, která může sloužit, jako užitečný parametr k zjištění prekursorů THM v úpravě pitné vody. Na obr. 7 můžeme vidět korelaci mezi THM FP a UV_{254} .



Obr. 7. Vztah mezi počátečním potenciálem tvorby THM (THM FPi) a UV absorbancí při 254 nm. [33]

Teksoy A. et al. [18] ve své studii zkoumali tvorbu druhů trihalogenmethanů ve vodách upravovaných různými metodami, porovnali TTHM FP upravených vod s obsahem NOM o různých koncentracích po úpravě, stanovili účinnost použití různých metod pro kontrolu prekursorů vedlejších produktů dezinfekce v pitné vodě a zjistili poměr druhů THM ve vodě po různých úpravných procesech. Experimenty byly vykonány pomocí kombinací pre-ozonizace, post-ozonizace, „enhanced“ koagulace, rychlé pískové filtrace, aktivního uhlí

a UV záření. Konečná upravená voda byla analyzována pro rozpuštěný organický uhlík (DOC), biologicky odbouratelný organický uhlík (BDOC), celkový potenciál tvorby THM (TTHM FP), koncentrace bromidu a bromičnanu, ultrafialové absorbance při vlnové délce 254 nm (UV_{254}). Hodnoty UV_{254} se lišily u ošetřených vod různými úpravami. I přesto se UV záření neprojevovalo, jako účinná metoda při odstraňování DOC. Při použití ozónu se zvýšilo odstranění UV-absorbující NOM částí. Jedno vysvětlení pro tento výsledek je, že ozón reaguje s aromatickým podílem NOM, což vede s výrazným poklesem UV_{254} během pre-ozonizace. I přesto je nejdůležitějším parametrem pro tvorbu THM DOC. Nízká nebo vysoká hladina THM FP ve vodě souvisí s DOC koncentrací. Mnohem silnější odstranění DOC bylo dosaženo pomocí ozonizace před koagulací nebo po filtraci. To mohlo být přičítáno možné mineralizaci DOC během ozonizace. Hodnoty THM FP u vod ošetřených „enhanced“ koagulací, filtrací a post-ozonizací byly vysoké, z toho důvodu byla vyšší koncentrace BDOC v upravené vodě. To vedlo k závěru, že biologicky rozložitelný organický uhlík vede ke vzniku vysoké koncentrace THM. Tento vztah je podpořen na Obr. 8., který ukazuje vztah mezi TTHM FP a BDOC.



Obr. 8. Korelace mezi TTHM FP a BDOC. [18]

Tento graf obsahuje data od všech možných variant kombinující úpravu vody. R a p hodnoty korelace naznačily, že organické hmoty s nízkou molekulární hmotností vedly k vytvoření THM. Oxidace ozónem a následná chlorace vedly k zvýšení hladiny THM podle studií (R. R. Trusell 1978, M. S. Siddiqui et al. 1999). To je možné přisoudit částečně tvorbě aldehydů ozonizací. Další možností je hydroxylace aromatických sloučenin výroby *m*-dihydroxy aromatických derivátů, které jsou známy jako prekursor THM (M. S. Siddiqui et al. 1999). Na základě výzkumu podle Teksoy A. et al. [18] bylo v závěru vyvozeno, že nejúčinnější metodou pro snižování prekursorů THM je použití pre-ozonizace, „enhanced“ koagulace a použití filtrace se sorbentem aktivního uhlí. I když v předchozích studiích zjistili, že hydrofobní frakce NOM způsobují tvorbu THM, výsledky této studie ukázaly, že biologicky rozložitelné složky NOM mohou také produkovat THM, což plyne ze silné korelace mezi BDOC a THM FP.

4.4 Kinetika tvorby THM

Jak už bylo zmíněno výše Gallard H. et al [33] ve své práci zkoumali kinetiku tvorby THM a spotřebu chloru chlorováním přírodní organické hmoty s přebytkem chloru Obr. 9. ukazuje kinetiku tvorby THM, součet všech trihalogenmethanů analyzovaných a vypočtených jako chloroform (CHCl_3), pro chlorovaný experiment byl extrahován huminový materiál z dystrofního jezera v Norsku ($[\text{Cl}_2]_0 = 140 \mu\text{M}$, pH 7). Obr. 9. ukazuje, že po třech hodinách reakční doby koncentrace THM byla $0,45 \mu\text{M}$ ($54 \mu\text{g.l}^{-1}$), poté THM byly pomalu produkovány během 3 týdnů až po dosažení stabilní hladiny ($1.62 \mu\text{M}$, i. e. $194 \mu\text{g.l}^{-1} \text{CHCl}_3$). Proto je znázorněno na obr. 9a, počáteční potenciál tvorby THM (THM FPi) odpovídá rychle reagujícím THM prekursorům tvořené během prvních hodin reakční doby (kde $t < t_i$ a $t_i = 3 \text{ h}$ $[\text{Cl}_2]_0 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$). THM FPf je konečný potenciál tvorby THM, který odpovídá celkové koncentraci THM prekursorů a THM FP je definován jako pomalá reakce THM prekursorů. Koncentrace THM FPi odpovídá 28 % celkové koncentrace THM FPf, což je 1,5 % DOC. Tvorba THM je popsána následujícím výrazem:



Rychlost tvorby THM je dána následující rovnicí:

$$\frac{d[\text{THM}]}{dt} = k \times [\text{Cl}_2] \times [\text{THM FP}],$$

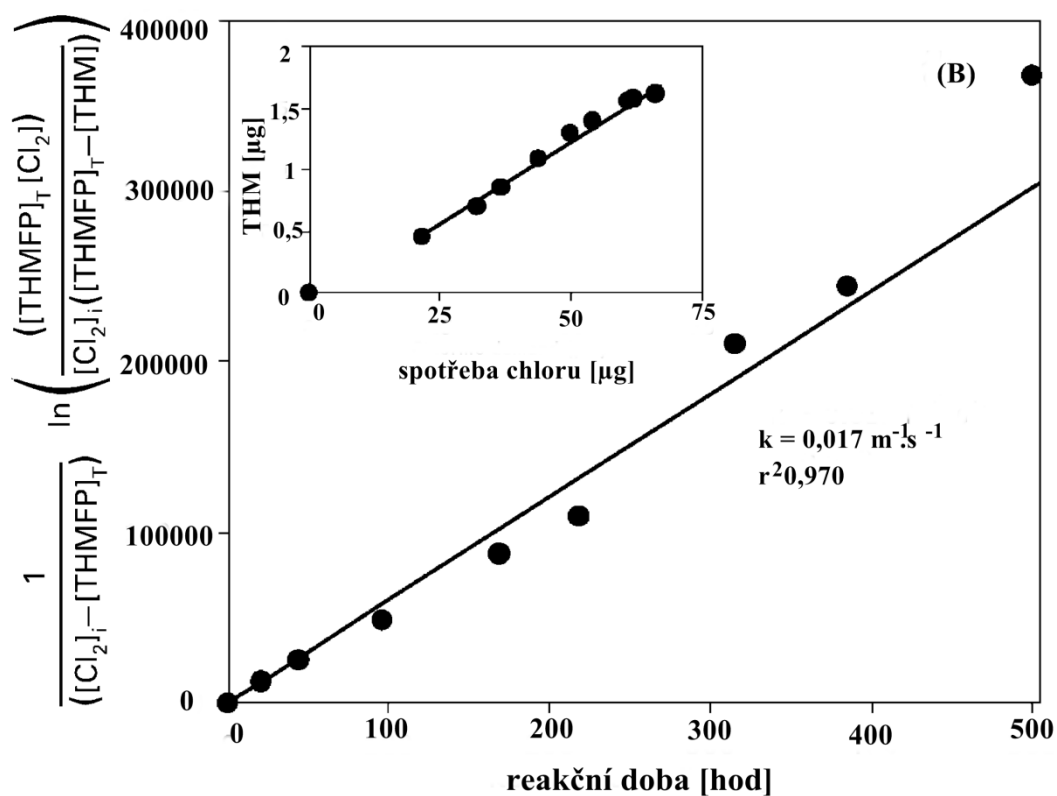
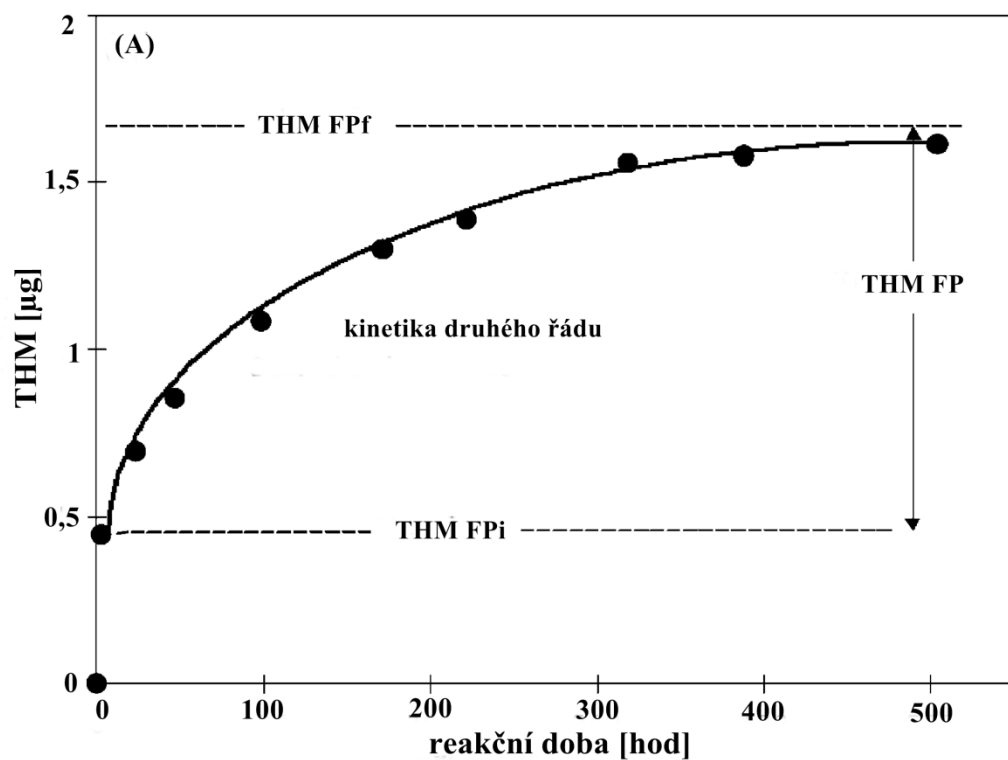
kde THM FP je koncentrace pomalých reagujících THM prekursorů a Cl_2 je koncentrace chloru v čase t , k – reakční konstantou reakce druhého řádu dlouhodobé tvorby trihalogenmethanů.

Rovnice byla integrována pro $t > t_i$ hodnoty:

$$\frac{1}{([\text{Cl}_2]_i - [\text{THM FP}]_T)} \times \ln \left(\frac{([\text{THM FP}]_T \times [\text{Cl}_2])}{[\text{Cl}_2]_i ([\text{THM FP}]_T - [\text{THM}])} \right) = kt$$

kde $[\text{Cl}_2]_i$ je koncentrace chloru po počáteční spotřebě chloru ($t = t_i$ a $[\text{THM}] = [\text{THM FPi}]$), $[\text{THM FP}]_T$ je celková koncentrace pomalu reagujících THM prekursorů ($[\text{THM FP}]_T = [\text{THM FPf}] - [\text{THM FPi}]$). Tato rovnice vyjadřuje závislost na čase, která by měla být v přímé linii s k reakční konstantou druhého řádu. [23]

Obr. 9. ukazuje dobrou linearitu reakční konstantou druhého řádu a tvorbou THM. Tento vztah je taky lineární mezi THM a spotřebou chloru. Tyto výsledky jsou v souladu s navrhovaným kinetickým modelem a umožňuje potvrdit tvorbu THM, kdy přírodní organická hmota je chlorována s přebytkem chloru. [25]



Obr 9. Tvorba THM chlorováním huminových materiálů extrahovaných z jezera v Norsku (pH 7, DOC 1,3 mg.l⁻¹, [Cl₂]_o = 140 µM, [THM FPf] = 1,62 µM, [THM FPi] = 0,45 µM, k = 0,017 M⁻¹s⁻¹). [34]

5 ZÁVĚR

Problematicke vzniku vedlejších produktů desinfekce (DBPs) při úpravě vody je věnována pozornost již několik desetiletí. Od počátku byly studovány podmínky jejich vzniku a hledána vazba mezi koncentrací vznikajících vedlejších produktů desinfekce na jedné straně a charakterem organických látek přítomných v upravované vodě a způsobem úpravy vody na straně druhé. Důležitým krokem na této cestě byl vývoj analytických testů umožňujících zjistit potenciální koncentraci DBPs za podmínek úpravy, skladování a dopravy pitné vody a posléze i vývoj testů optimalizovaných z hlediska podmínek vzniku DBPs. Do této skupiny patří i potenciál vzniku trihalogenmethanů (THM FP). Bylo prokázáno, že tento analytický test může sloužit jako citlivý nástroj pro posuzování jakosti vody po stránce obsahu organických látek podléhajících snadno chemickým změnám, což vedlo k tomu, že byl zahrnut do systému příslušných norem. V předkládané práci jsou citovány práce, v nichž jejich autoři v posledních letech použili testu THM FP – přinejmenším mezi jinými - při hodnocení účinnosti různých postupů při úpravě vody a při hledání cest k odstraňování specifických organických látek při úpravě vody. Hodnoty THM FP jsou zde často srovnávány s hodnotami dalších ukazatelů jakosti vody. Na základě srovnání THM FP s hodnotami běžně používaných ukazatelů jakosti vody (jako je koncentrace rozpuštěného organicky vázaného uhlíku (DOC), absorbance při 254 nm, CHSK_{Mn} a CHSK_{Cr} a dalších), lze říci, že test THM FP vykazuje oproti jiným ukazatelům jakosti vody významně odlišnou odezvu na obsah některých organických látek vyskytujících se ve vodě, takže se test THM FP se jeví jako citlivější nástroj pro hodnocení účinnosti různých způsobů úpravy vody a obecně i pro kvantifikaci nespecifických organických kontaminantů v upravované vodě.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MALÝ, J., MALÁ, J.: *Chemie a technologie vody*. 2. vyd. Brno: ARDEC, 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [2] PITTER, P.: *Hydrochemie*. 1999. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [3] STNADOVÁ, N., JANDA, V.: *Technologie vody I*. vyd. Praha, 1995. 274 s. ISBN 80-7080-226 -X.
- [4] DOLEJŠ, P.: *Příručka pro čištění a úpravu vody*. vyd. Přerov: KEMIFLOC, a.s., 1996. 133 s.
- [5] DOLEJŠ, P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky – interakce teorie a praxe. Zkrácená verze habilitační práce*. vyd. Brno: VUTIAM, 2002. 39 s. ISBN 80 -214- 2062- 6.
- [6] ŽÁČEK, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. 1. vyd. Brno: NOEL, 2000. 239s. ISBN 80 -86020- 22- 2.
- [7] GRÜNWALD, A., et al. Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters. *Acta Polytechnica* [online]. 2002, 42, 2, [cit. 2011-03-14]. Dostupný z WWW: <<http://ctn.cvut.cz/ap/index.php?year=2002&idissue=42>>.
- [8] ŽÁČEK, L.: *Úprava huminových vod čiřením*. Vyd. 1. Praha: VÚV, 1991. 104 s.
- [9] IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; NAGAI, T.. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. *Water Research*. 2003, 37, 17, s. 4284-4294. Dostupný také z WWW: <www.elsevier.com/locate/watres>.
- [10] ZHANG, Y., et al. Characterization of natural organic matter and disinfection byproducts formation potential in pilot-scale coagulation-ultrafiltration membrane combined process in winter. *Transactions of Tianjin University*. 2010, 16, 5, s. 328-335.
- [11] GALAPATE, R. P., et al. Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. *Water Research*. 1999, 33, 11, s. 2555-2560.
- [12] EISH, M. Y. Z. A.; WELLS, M. J. M. . Assessing the trihalomethane formation potential of aquatic fulvic and humic acids fractionated using thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2006, 1116, 1-2, s. 272-276. Dostupný také z WWW: <www.elsevier.com/locate/chroma>. ISSN 0021-9673.
- [13] MALÝ, J., MALÁ, J.: *Chemie a technologie vody*. vyd. Brno: NOEL, 2000. 200 s. ISBN 80-86020- 13- 4.
- [14] AMY, G. L.; TAN, L.; DAVIS, M. L. The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation . *Water Research*. 1991, 25, 2, s. 191-202.
- [15] CHIANG, P. C.; CHANG, E. E.; LIANG, C. H.. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes .*Chemosphere*. 2002, 46, 6, s. 929-936.

- [16] CREPEAU, K. L.; FRAM, M. S.; BUSH, N.. Method of Analysis by the U. S. Geological Survey California District Sacramento Laboratory—Determination of Trihalomethane Formation Potential, Method Validation, and Quality-Control Practices. *Scientific Investigations Report* [online]. 2004, 1, [cit. 2011-02-04]. Dostupný z WWW: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2004/5003/sir2004-5003.pdf>>.
- [17] JANDA, V.; ŠVECOVÁ, M. Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chemické Listy* [online]. 2000, 96, 10, [cit. 2011-04-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/10-PDF/905-908.pdf>>.
- [18] TEKSOY, A.; ALKAN, U.; SAVASBAŞKAYA, H., Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008, 61, 3, [cit. 2011-04-01]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THJ-4RDS1X7-2-9&_cdi=5284&_user=640830&_pii=S1383586607005709&_origin=search&_coverDate=07%2F15%2F2008&_sk=999389996&view=c&wchp=dGLzVl-zSkWb&md5=797248676dbd535281f58b8563e155ab&ie=/sdarticle.pdf>.
- [19] POPL, M., FÄHNRIK, J.: *Analytická chemie životného prostredia*. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [20] JANDA, V.: *Omezení vzniku haloformů při úpravě vody*. vyd. Praha, 1985. 39s. ISBN 60-526- 85-1.
- [21] ČERVINKA, O., DĚDEK, V., FERLES, M.: *Organická chemie*, 2. přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1982. 759 s. ISBN 80-85427-03-6.
- [22] SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B.: *Organic Chemistry*, 8th edition. [s. l.]: WILEY, 2004. 1344 s. ISBN 978-0-471-41799-6.
- [23] STEVENS, A. A; SYMONS, J. M. Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes. *Journal American Water Works Association*. 1977, 46, 10, s. 546-554.
- [24] TAMBO, N.; KAMEI, T.. New water quality of organics for the evaluation of treatment process and self-purification. *Water Supply*. 1986, 4, s. 205- 214.
- [25] MEGA, J. *Potenciál tvorby trihalogenmethanů jako citlivý nástroj pro hodnocení jakosti vody*. PhD Thesis. Brno: VUT v Brně, 2004. 20 s. ISBN: 80-214-2664-0.
- [26] TNV 75 7549. *Jakost vod – stanovení potenciálu THM (PTHM) za normalizovaných podmínek jejich vzniku*. Praha: Hydroprojekt a.s., 2001. 12 s.
- [27] QUNSHAN, W., et al. Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008, 141, 1–3, s. 347-357.
- [28] STUART, M. E., et al. Trihalomethane formation potential: a tool for detecting non-specific organic groundwater contamination. *Urban Water* [online]. 2001, 3, 3, [cit. 2011-04-01]. Dostupný z WWW: <http://nora.nerc.ac.uk/7775/2/Manuscript_-_THMFP.pdf>.

- [29] MEGA, J.. Trihalomethane formation potential – the interesting source of information on surface water quality changes under natural and technological conditions. *Chemické listy* [online]. 2005, 99, S, [cit. 2011-04-08]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_14_s66-s119.pdf>. ISSN 0009-2770.
- [30] MEGA, J.. Hodnocení jakosti vody a potenciál tvorby trihalogenmethanů. *Vodní Hospodářství*. 2005, 55, 2, s. 33- 35. Dostupný také z WWW: <www.vodnihospodarstvi.cz>.
- [31] MEGA, J. Možnosti využití potenciálu tvorby trihalogenmethanů při hodnocení jakosti vody. In *Sborník z konference "Pitná vody 2004". Nezařazené články*. České Budějovice: W&ET Team, České Budějovice, 2004. s. 233-238. ISBN: 80-239-2936-4
- [32] Mega, J. Potenciál tvorby THM - citlivý nástroj pro hodnocení jakosti vody. In *Pitná voda z údolních nádrží 1995*. České Budějovice: W&ET Team, České Budějovice, 1995. s. 232-240. ISBN: 80-02-01045-0.
- [33] GALLARD, H.; VON GUNTEN, Urs. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water research* [online]. 2002, 36, 1, [cit. 2011-03-15]. Dostupný z WWW: <www.elsevier.com/locate/watres>. ISSN 0043-1354.
- [34] MORADALI, F., et al. Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran. *ENVIRONMENTAL MONITORING AND ASSESSMENT* [online]. 2010, 17, 3, [cit. 2011-03-29]. Dostupný z WWW: <http://www.springerlink.com.proxy.mzk.cz/content/vq7777v58u225211/fulltext.pdf>>.
- [35] NASADIL, P.. *Závislost potenciálu tvorby trihalogenmethanů na charakteru organických látek přítomných ve vodě*. Brno, 1998. 36 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická.
- [36] NOVÁKOVÁ, D. *Hodnocení účinnosti úpravy vody – využití stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů*. Brno, 2001. 91 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická.
- [37] NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Carbohydrates as trihalomethanes precursors. Influence of pH and the presence Cl^- Br^- of on trihalomethane formation potential. *Water Research*. 2008, 42, 14, s. 3990- 4000.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ZKRATKY

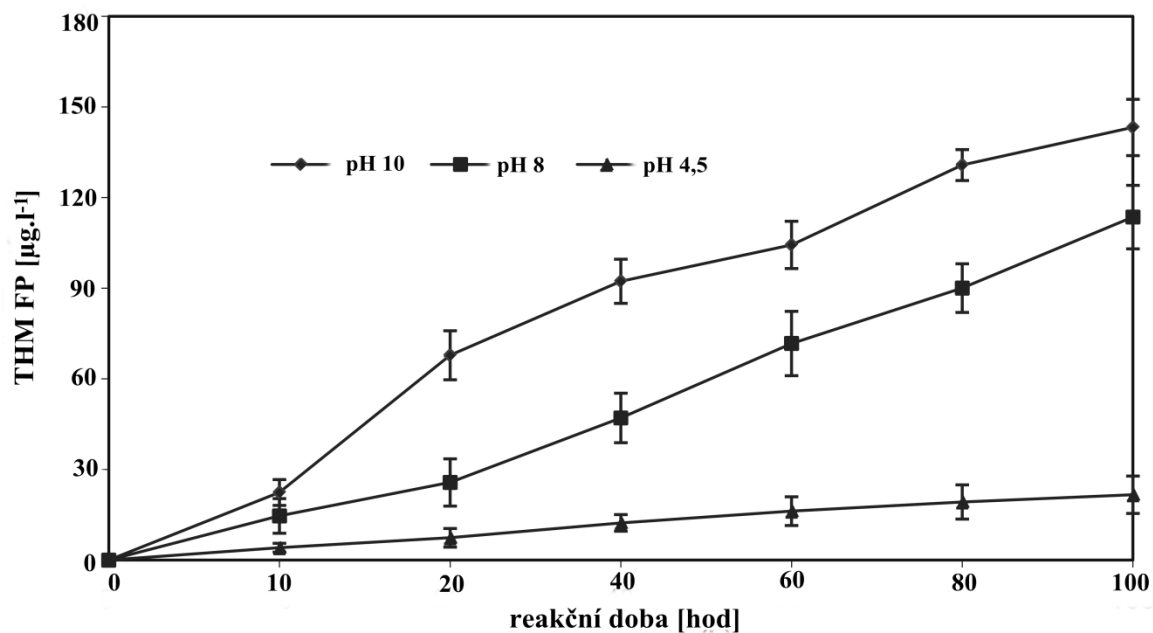
<i>THM</i>	trihalogenmethany
<i>THM FP</i>	potenciál tvorby trihalogenmethanů
<i>TTHM FP</i>	celkový potenciál tvorby trihalogenmethanů
<i>NOM</i>	přírodní organická hmota (natural organic matter)
<i>DOC</i>	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
<i>CHSK</i>	chemická spotřeba kyslíku
<i>GAC</i>	granulované aktivní uhlí (granular activated carbon)
<i>BDOC</i>	biologicky odbouratelný rozpuštěný organický uhlík (biodegradable dissolved organic carbon)
<i>AOC</i>	asimilovatelný organický uhlík
<i>DBP</i>	vedlejší produkty dezinfekce (disinfection by-product)
<i>TOC</i>	celkový organický uhlík (total organic carbon)
<i>MW</i>	molekulová hmotnost (molecular weight)

SYMBOLY

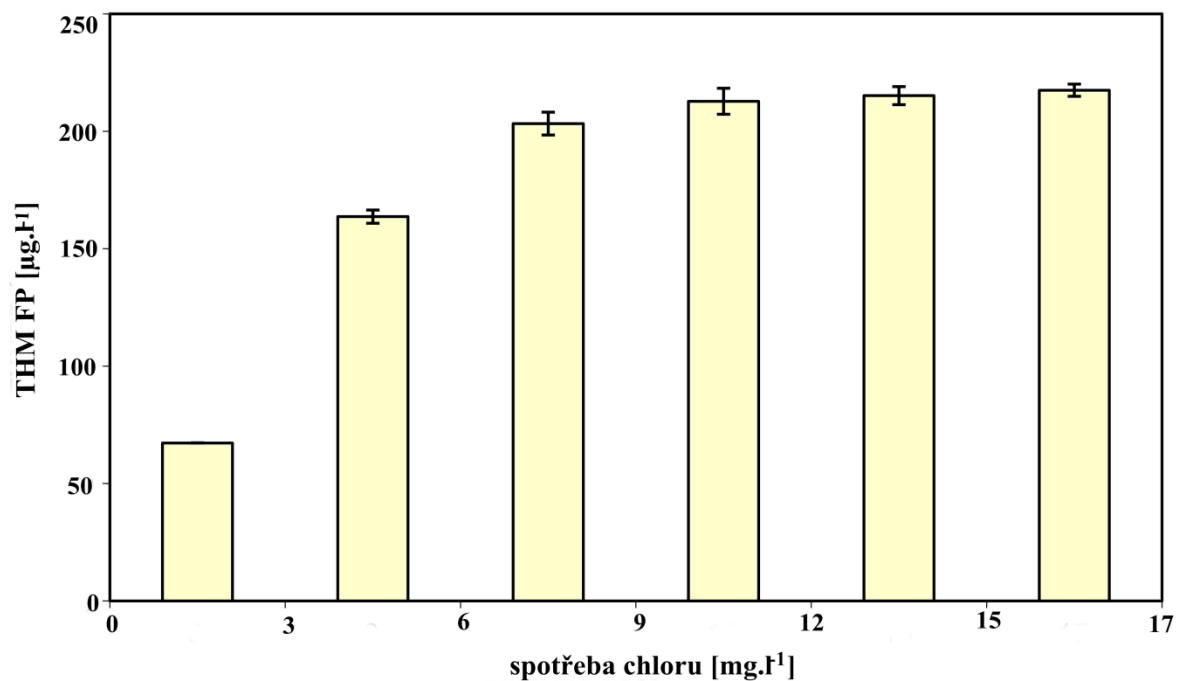
<i>A</i>	adsorbované množství
<i>A_{max}</i>	maximální adsorbované množství
<i>c_r</i>	rovnovážná koncentrace adsorptivu
<i>k, n, b</i>	konstanty závislé na povaze adsorbentu a adsorptiva
<i>c_m</i>	koncentrace zbytkového aktivního chloru
<i>D</i>	dávka chloru
<i>a_s</i>	specifická adsorpce
<i>k</i>	reakční konstanta reakce druhého řádu

8 PŘÍLOHA

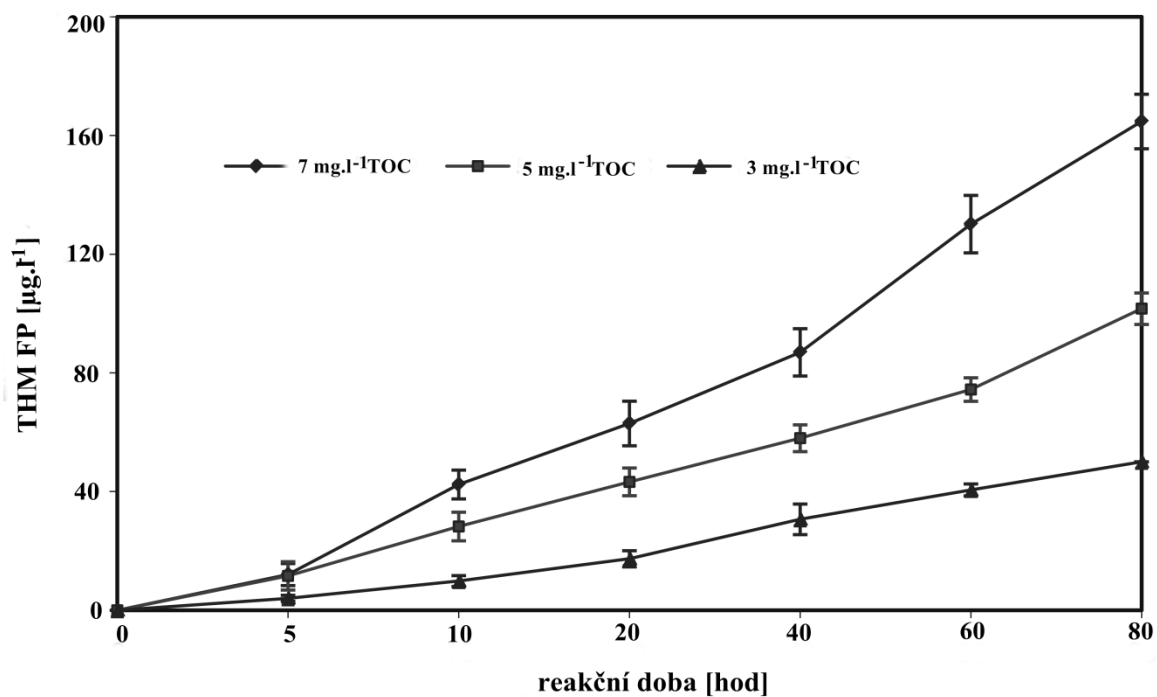
8.1 Vliv různých faktorů na potenciál tvorby THM (THM FP)



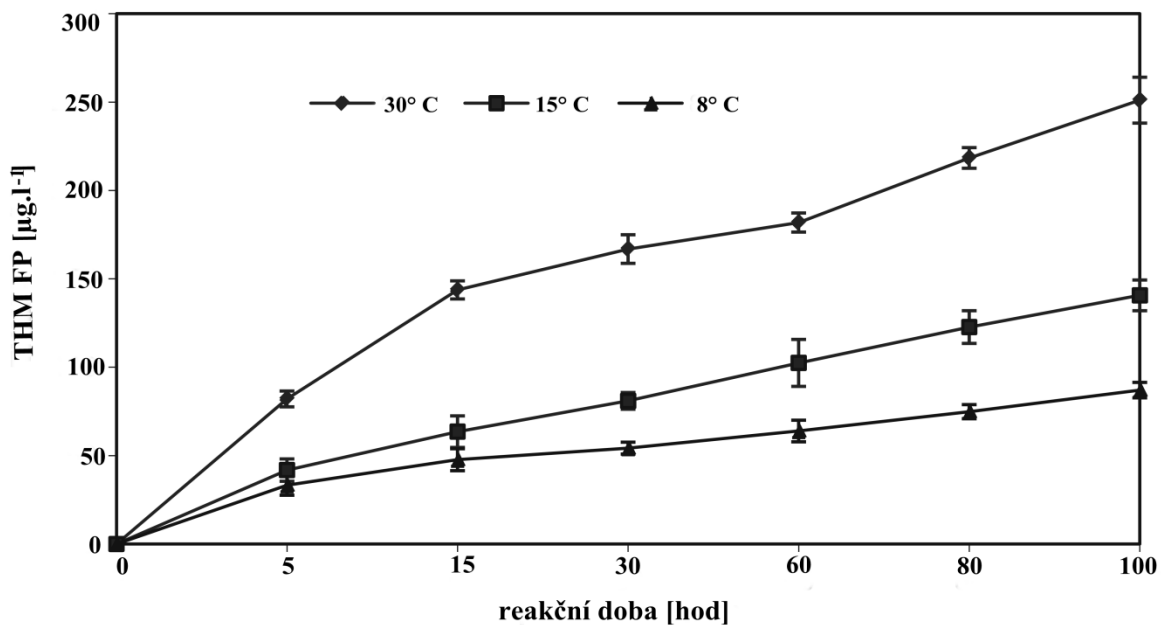
Obr. 10. Vliv pH na THM FP (voda pH 7,32, dávka chloru $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). [34]



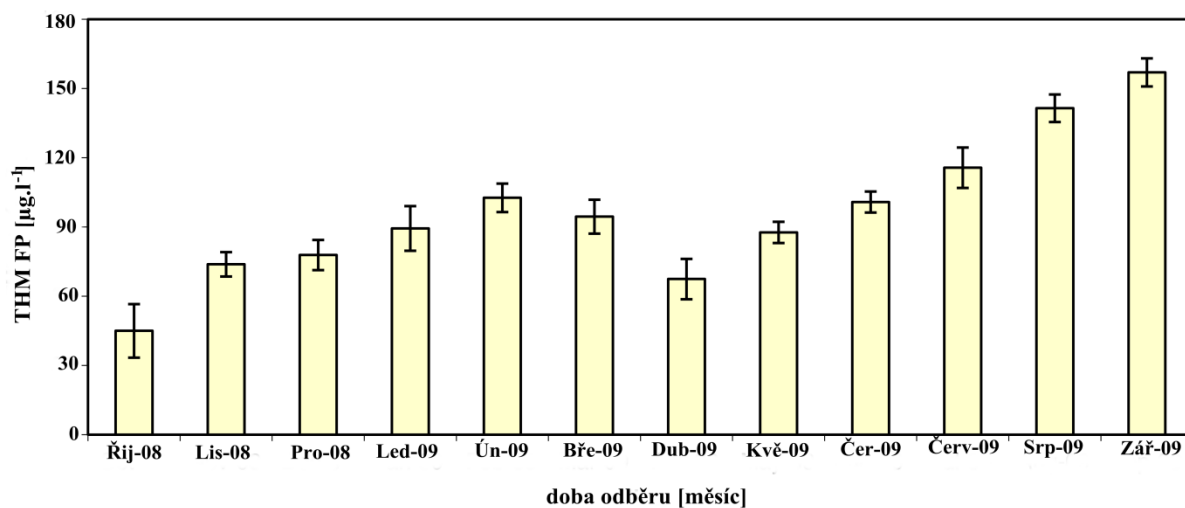
Obr. 11. Účinek dávky chloru na THM FP v řece Karoon (TOC obsah $3,8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 7,21). [34]



Obr. 12. Vliv obsahu TOC na THM FP (pH 7,13, dávka chloru 10mg.l⁻¹). [34]

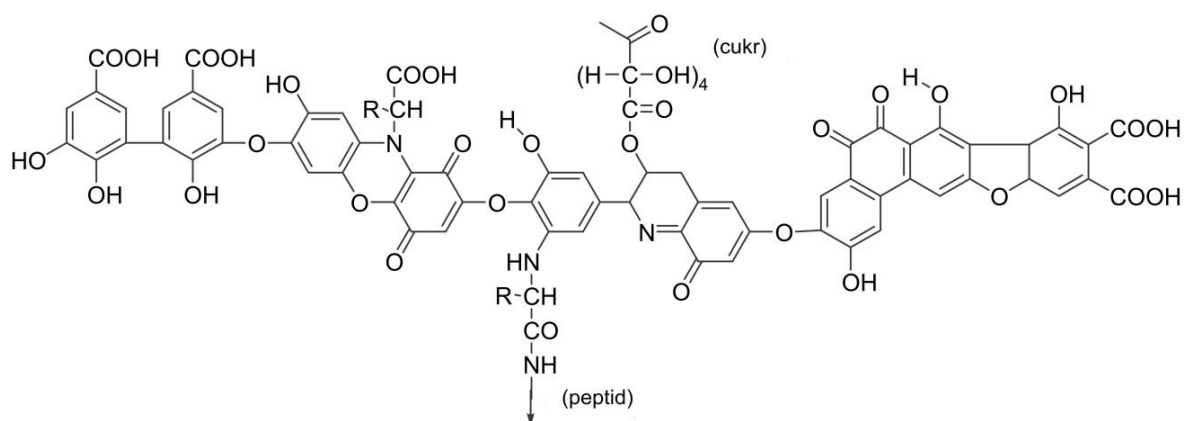


Obr. 13. Vliv teploty vody na THM FP v řece Karoon (pH 7,32, dávka chloru 10mg.l⁻¹, TOC obsah 3,32 mg.l⁻¹). [34]

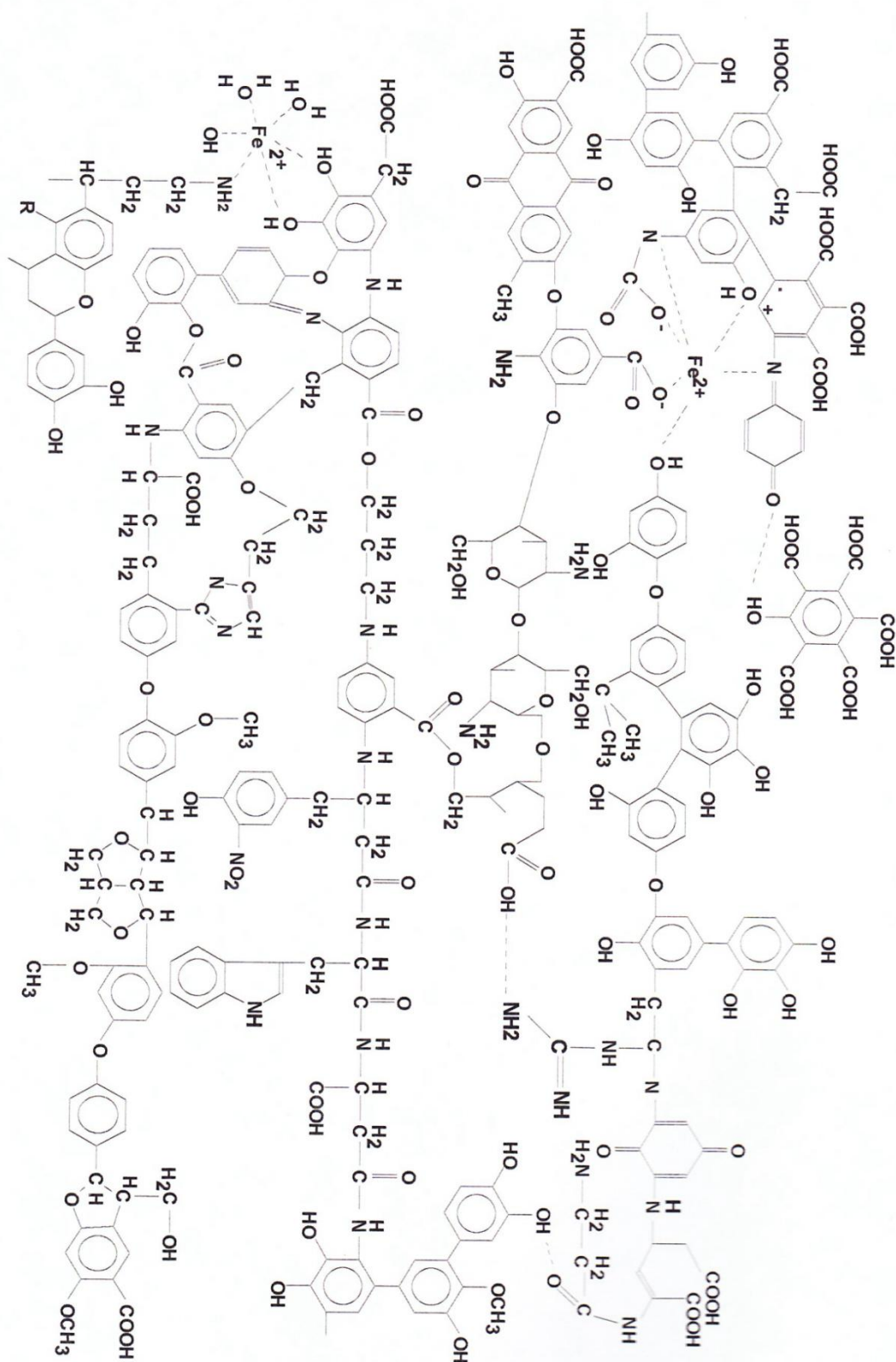


Obr. 14. Závislost změny THM FP na měsíčním odběru vzorku (dávka chloru 10 mg.l⁻¹). [34]

8.2 Předpokládaná struktura huminových látek



Obr. 15. Předpokládaná struktura huminové kyseliny podle Stevenson (1982). [37]



Obr. 16. Předpokládaná struktura huminových látek podle D. Kleinhempela. [39]